



Artur Louro Mendonça Neves

Licenciado em Conservação e Restauro

Um sistema de alerta precoce para a conservação de património em nitrato de celulose: fluoróforos como marcadores de degradação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Professora Doutora Maria João Seixas de Melo
Professora Associada com Agregação
Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Professora Doutora Ana Maria Martelo Ramos
Professora Associada
Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade NOVA de Lisboa

Arguente: Professora Doutora Laura Maria Ramos da Costa Ilharco
Professora Auxiliar com Agregação
Instituto Superior Técnico

Vogal: Professora Doutora Maria João Seixas de Melo
Professora Associada com Agregação
Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade NOVA de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2017

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

Artur Louro Mendonça Neves

Licenciado em Conservação e Restauro

**Um sistema de alerta precoce para a conservação de
património em nitrato de celulose: fluoróforos como
marcadores de degradação**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Professora Doutora Maria João Seixas de Melo
Coorientadores: Professora Doutora Joana Lia Antunes Ferreira
Dra. Eva Mariasole Angelin

Setembro, 2017

Um sistema de alerta precoce para a conservação de património em nitrato de celulose: fluoróforos como marcadores de degradação

Copyright © Artur Louro Mendonça Neves, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Maria João Melo, pela exigência e por acreditar nas minhas capacidades, desafiando-me a dar o meu melhor e assim chegar mais longe. Às minhas coorientadoras, Professora Doutora Joana Lia Ferreira, pelo apoio constante e por ter sempre incentivado o meu gosto pelo contemporâneo, e Dra. Eva Angelin Mariasole, pelo acompanhamento incansável em todas as fases do trabalho.

Um agradecimento à Dra. Élia Roldão por todas as respostas em relação ao nitrato de celulose e por nos ter encaminhado para os filmes cinematográficos do Arquivo Nacional das Imagens em Movimento (ANIM), ao qual também tenho de agradecer pela permissão em analisar estes filmes tão importantes para o desenvolvimento deste trabalho. À Dra. Sara Babo pelos óculos em nitrato de celulose de Lourdes Castro e ao Núcleo de Estudos Ângelo de Sousa e ao Miguel de Sousa pela permissão na análise das *Pequenas Esculturas* de Ângelo de Sousa. Agradecer também ao grupo de Fotoquímica e Química Supramolecular da FCT-UNL, pela total disponibilidade em relação a questões de prática laboratorial e de utilização dos equipamentos.

Ao Departamento de Conservação e Restauro, um agradecimento a todos os que contribuíram para este trabalho e para a minha aprendizagem ao longo destes cinco anos.

Durante estes anos nesta faculdade fiz amigos que nunca esquecerei e agradeço-lhes, acima de tudo, por isso. Pela amizade. Vocês sabem quem são. Um grande obrigado à juventude algarvia, ao “71”, e à cidade que me viu crescer, Faro.

Não existem palavras que descrevam o quanto agradeço a toda a minha família, aos meus pais, por tudo (inclusive encontrar o curso de Conservação e Restauro), e aos meus avós, por me terem motivado a percorrer um caminho mais próximo da arte.

Resumo

Para desenvolver ferramentas de alerta precoce da degradação do nitrato de celulose (NC), testou-se a potencialidade da espectrofluorimetria no UV-VIS, dada a sua elevada sensibilidade. Sendo um estudo pioneiro, foi acompanhado por técnicas bem testadas na literatura, a espectroscopia de UV-VIS e de infravermelho (FTIR), e complementado pela microscopia Raman (μ -Raman).

O estudo da fotodegradação de filmes preparados a partir de membranas 100% NC e irradiados com lâmpada de Xenon a $\lambda \geq 280$ nm, serviu de comparação para o estudo de três objetos, de relevância cultural: i) películas cinematográficas, pertencentes ao Arquivo Nacional das Imagens em Movimento; ii) uma peça do quotidiano que integrou a obra de Lourdes Castro, Caixa de Alumínio (Óculos) (1962); iii) tinta nitrocelulósica utilizada por Ângelo de Sousa em Pequenas Esculturas (1975).

Os mecanismos de degradação propostos na literatura evidenciam uma degradação do NC por fases. A fluorimetria permitiu seguir estas fases com sucesso, sendo efetuada uma correlação entre os espectros de excitação e a perda de grupos nitrato observada no FTIR. Nos tempos finais de irradiação, o μ -Raman detetou a presença de ácido nítrico.

Comparando com os filmes irradiados, nos objectos observou-se NC em bom estado de conservação, colocando-se a questão da estabilização dos radicais nestes sistemas mais complexos. As análises por μ -FTIR e μ -Raman permitiram a identificação de aditivos. Dada a presença destes, ainda não foi possível realizar uma correlação entre a fluorescência dos filmes irradiados e das películas cinematográficas.

No futuro, para a otimização da fluorimetria como ferramenta para sinal de alerta precoce, será de testar a sua acoplagem a fibra-ótica e a microscópio. A microespectrofluorimetria permitirá adquirir espectros com elevada resolução espacial, ultrapassando o problema da presença de impurezas ou aditivos.

Palavras chave: nitrato de celulose; mecanismos de degradação; fotooxidação; fluorescência; espectrofluorimetria

Abstract

With the objective of developing early warning tools for cellulose nitrate (NC) degradation, the potential of spectrofluorimetry in UV-VIS (fluorimetry) was tested, given its high sensitivity. Being a pioneering study, it was accompanied by well-tested techniques in the literature, UV-VIS and infrared spectroscopy (FTIR), and complemented by Raman microscopy (μ -Raman). Photodegradation studies of films prepared from 100% NC membranes and irradiated with a Xenon lamp at $\lambda \geq 280$ nm, were used as comparison for the study of three objects of cultural relevance with different typologies: i) cinematographic films from the Arquivo Nacional da Imagem em Movimento (ANIM; ii) an everyday object that integrated the work of Lourdes Castro, *Caixa Alumínio* (1962); iii) nitrocellulose paint used by Ângelo de Sousa in *Pequenas Esculturas* (1975).

The degradation mechanisms proposed in the literature show a phased degradation of NC. Fluorimetry followed these phases successfully, and a correlation was made between the excitation spectra and the loss of nitrate groups observed in the FTIR. At the final times of irradiation, μ -Raman detected the presence of nitric acid.

By comparison with the photodegradation results, in the objects was observed NC in good condition, calling into question the reactivity of the radicals in these complex systems. μ -FTIR and μ -Raman analysis allowed the identification of additives. Given the existence of these additives, it was not yet possible to correlate the fluorescence of the irradiated films with the cinematographic films.

In the future, for the optimization of spectrofluorimetry in UV-VIS as an early warning tool, the use of this technique coupled to fiber optic and microscope will be tested. Microspectrofluorimetry will allow the acquisition of spectra with high spatial resolution, overcoming the problem of the presence of impurities and additives.

Keywords: cellulose nitrate; degradation mechanisms; photooxidation; fluorescence; spectrofluorimetry

Índice de matérias

1. Introdução	1
1.1. Mecanismo geral de fotooxidação	1
1.2. Nitrato de celulose como herança cultural.....	2
1.3. Mecanismos de degradação do nitrato de celulose	3
1.4. Espectroscopia vibracional no estudo do nitrato de celulose	6
2. Resultados e Discussão	9
2.1. Foto degradação de filmes modelo de nitrato celulose	9
2.1.1 Espectroscopia de infravermelho.....	9
2.1.2. Espectroscopia Raman.....	11
2.1.3. Mecanismo de fotodegradação do nitrato de celulose	13
2.1.4. Espectroscopia UV-Visível.....	14
2.1.5 Espectrofluorimetria no UV-VIS.....	14
2.2. Películas cinematográficas	16
2.2.1. μ -Espectroscopia de infravermelho	17
2.2.2. μ -Espectroscopia de Raman.....	18
2.2.3. Espectrofluorimetria no UV-VIS.....	20
2.3. Óculos em nitrato de celulose (Caixa de Alumínio (1962), Lourdes de Castro)	21
2.3.1. μ -Espectroscopia de infravermelho	21
2.3.2. μ -Espectroscopia Raman.....	22
2.4. Tinta nitrocelulósica das Pequenas Esculturas (1975), de Ângelo de Sousa	23
2.4.1. Espectroscopia de infravermelho.....	24
2.4.2. Espectroscopia Raman.....	25
3. Conclusões	26
4. Referências	27
Anexos	31
Anexo I - Mecanismo completo de degradação do nitrato de celulose	33
Anexo II -Parte experimental	35
Anexo III - Atribuições das bandas no infravermelho do nitrato de celulose.....	39
Anexo IV - Espectro de infravermelho do nitrato de celulose.....	41
Anexo V - Irradiação do nitrato de celulose estudada por FTIR.....	43
Anexo VI - Tabela das atribuições vibracionais no Raman	45
Anexo VII - Irradiação do nitrato de celulose estudada por fluorimetria.....	47
Anexo VIII - Fluorescência das películas cinematográficas do ANIM e da cânfora	49
Anexo IX - Caixa Alumínio (Óculos) (1962), de Lourdes Castro	51
Anexo X - Pequenas esculturas (1975), de Ângelo de Sousa	53

Índice de figuras

Figura 1.1. Mecanismo geral de fotooxidação de uma matriz polimérica	1
Figura 1.2. Estrutura do nitrato de celulose, com grau de substituição 3.....	2
Figura 1.3. Síntese dos mecanismos de fotodegradação da literatura; primeira fase, cisão homolítica dos grupos nitrato na ligação mais fraca, CO-NO ₂ , nas posições C2 e C3; abstração de H• pelo •NO ₂ formado, em todas os carbonos do anel, sendo mais lábil o hidrogénio C1. Os macrorradicais resultantes poderão reagir com o oxigénio, formando hidroperóxidos. Para mais detalhes ver texto	4
Figura 1.4. Síntese dos mecanismos de fotodegradação da literatura; segunda fase, o radical alcoxi abstrai um hidrogénio da estrutura celulósica ou induz uma cisão β; a cisão decorre com libertação de •NO ₂ e formação de aldeídos, detectados a 1740 cm ⁻¹ no espectro de infravermelho. Para mais detalhes ver texto	5
Figura 1.5. Síntese dos mecanismos de fotodegradação da literatura; terceira fase, a cisão do hidroperóxido na posição C1, conduz à cisão da ligação glicosídica, com formação de gluconolactona, detectada no infravermelho a 1735-1740 cm ⁻¹ . Este intermediário transforma-se num anidrido, libertando-se •CH ₂ ONO ₂ , que por abstração de H• se transforma em nitrato de metilo. O anidrido pode ser observado no infravermelho a 1760 cm ⁻¹ . Para mais detalhes ver texto	6
Figura 2.1. Espectro de infravermelho de um filme de nitrato de celulose.....	9
Figura 2.2. Irradiação de um filme de nitrato de celulose, 270 h, seguida por infravermelho.....	10
Figura 2.3. Ampliação da região nos espectros infravermelho das funções carbonilo (1850-1600 cm ⁻¹) (A) e hidroxilo, CH ₂ e CH (3800-2800 cm ⁻¹) (B), ao longo das 270 h de irradiação. As novas funções carbonilo aumentam de intensidade até às 65h de irradiação, diminuindo de seguida; o seu máximo desloca-se de 1740 para 1730-25 cm ⁻¹ . De notar a perda de resolução na região C-H bem como a diminuição e deslocamento da intensidade na região O-H. Para mais detalhes ver texto	11
Figura 2.4. Espectros Raman do nitrato de celulose não envelhecido, irradiado por 50 horas e 225h. Espectros apresentados entre as regiões 3100-2800 cm ⁻¹ e 1900-500 cm ⁻¹ . Às 225 h de irradiação observa-se o aparecimento de dois picos, 1046 cm ⁻¹ e 720 cm ⁻¹ , característicos do ácido nítrico.....	12
Figura 2.5. Proposta do mecanismo de formação da gluconolactona, do glicoxal, do ácido oxálico e do nitrato de metilo.....	13
Figura 2.6. . Espectros UV-Vis dos filmes de nitrato de celulose ao longo de 225h irradiação. Observou-se um aumento da intensidade da absorção até as 20 horas e posterior diminuição até resultar mais baixa que o valor inicial.....	14
Figura 2.7. Irradiação, 130h, de filmes de nitrato de celulose; espectros de excitação a λ _{em} =400 nm para t ₀ , e representativos das fases 1 a 3 da fotodegradação: 20h, 50h, 130h; para a fase 3 foram adquiridos também a λ _{em} = 450 e 480 nm (em baixo, da esquerda para a direita). Para mais detalhes ver texto.	15

Figura 2.8. Películas armazenadas na lata de alumínio do ANIM, sendo assinaladas as que foram estudadas, S1, R1, R6 e R14; com indicação do estado de conservação e dimensões.	16
Figura 2.9. Esquema da estratigrafia de uma película cinematográfica com suporte em nitrato de celulose.	17
Figura 2.10. Espectros de infravermelho da cânfora e das amostras S1, R1, R6 e R14, entre 3800 -2700 cm^{-1} e 1900-650 cm^{-1}	17
Figura 2.11. Espectros de infravermelho, normalizados ao máximo de banda a 1283 cm^{-1} , das amostras das películas cinematográficas (preto) e de um filme irradiado 50 horas (azul).	18
Figura 2.12. Espectros Raman do nitrato de celulose, da cânfora e das amostras S1, R1, R6 e R14, entre 3100-2800 cm^{-1} e 1800-500 cm^{-1}	19
Figura 2.13. Espectros de excitação das amostras S1 e R6, $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$ e 450 nm . Espectro de excitação da cânfora em solução, $\lambda_{\text{em}} = 420 \text{ nm}$	20
Figura 2.14. Óculos que integraram a obra Caixa Alumínio (Óculos) (1962), de Lourdes Castro. Este objeto apresenta uma extrema degradação do nitrato de celulose. As hastes encontram-se separadas, apresentando o mesmo estado de conservação	21
Figura 2.15. Espectro de infravermelho representativo da superfície (A) e dos estratos mais profundos (B).....	22
Figura 2.16. Espectro de Raman representativo da superfície. Espectro de Raman representativo de estratos mais profundos. Estas análises foram realizadas sobre as células de diamante utilizadas no μ -FTIR e por essa razão foi cortado o pico a 1332 cm^{-1}	22
Figura 2.17. Em cima, fotografias das esculturas AS/pe01(esquerda) e AS/pe06 (direita). Em baixo, destacamento ativo da camada pictórica observado na escultura AS/pe01.	23
Figura 2.18. Espectros Raman do aditivo dioctil ftalato, da escultura AS/pe01 (destacamento activo) e da escultura AS/pe06 (bom estado de conservação).	24
Figura 2.19. Espectros Raman da tinta nitrocelulósica, onde foram identificados: a) branco de titânio (TiO_2) e cromato de chumbo (PbCrO_4 . PbO); b) PR 88 c) PB 60 d) o aglutinante nitrato de celulose com os aditivos ftalato e cânfora em comparação com o espectro da película cinematográfica R6. Espectros de referência da base de dados da Horiba Jobin Yvon (software Spectra ID).	25

Índice de tabelas

Tabela 1.1. Atribuição das bandas no infravermelho do nitrato de celulose, de acordo com a literatura	7
Tabela 2.1. Rácio das intensidades de bandas no infravermelho, ao longo de diferentes tempos de irradiação	10
Tabela 2.2. Rácio das bandas $\nu_s\text{NO}_2_{1282\text{ cm}^{-1}}/\nu\text{COC}_{1160\text{ cm}^{-1}}$ das amostras das películas cinematográficas e do nitrato de celulose não envelhecido e irradiado 35 horas.....	18
Tabela 3.1. Relação dos tempos de irradiação dos filmes de nitrato de celulose com o grau de degradação, com a evolução observada na fluorimetria e com a perda de grupos nitrato e rácios de intensidade $1282/1160\text{ cm}^{-1}$ observados na espectroscopia de infravermelho.....	27

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

λ	Comprimento de onda
μ	Micro
ν	Distensão
δ	Deformação
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
Fluorimetria	Espectrofluorimetria no UV-VIS
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
Raman	Espectroscopia Raman
EDXRF	Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia
ANIM	Arquivo Nacional das Imagens em Movimento
h	Horas
t_0	Tempo zero
t_{irr}	Tempo de irradiação

1. Introdução

1.1. Mecanismo geral de fotooxidação

A fotooxidação é um dos principais mecanismos na degradação de polímeros. A ação conjugada do oxigénio e da luz altera a estrutura química e, conseqüentemente, conduz à perda de propriedades mecânicas e à alteração da aparência [1-5].

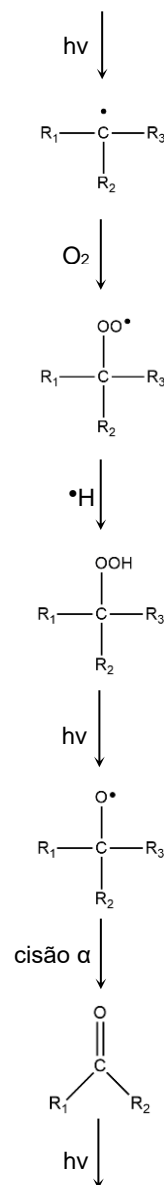
As alterações químicas, resultantes de reações fotoquímicas, ocorrem devido a mecanismos complexos. De forma a compreender estas reações é necessário enveredar por uma abordagem mecanística, sendo essencial identificar a estrutura dos principais intermediários [5,6]. Nos anos 70, o grupo do Laboratório de Química da Universidade Clermont-Ferrand iniciou uma pesquisa fundamental sobre a degradação de polímeros, recorrendo a esta abordagem [2,5,7]. O polímero, através de uma exposição contínua à luz e ao oxigénio, foi descrito, por estes autores, como um reator químico, no qual intermediários formados em muito baixas concentrações conduzem a uma cascata de reações. Estas reações são a base para a cisão de cadeias e/ou reticulação que, modificando as propriedades físico-mecânicas do material, causam a perda de performance [5].

Com este investimento na compreensão dos processos de degradação de polímeros, o mecanismo geral de fotooxidação de uma matriz polimérica está bem estabelecido, Fig. 1. Para que ocorra uma reação fotoquímica é necessário existir absorção de radiação [1,6]. Existem polímeros, como os poliésteres, que contêm cromóforos, isto é, contêm partes moleculares com a capacidade de absorver luz. Em casos como o as poliolefinas, esses cromóforos não existem, porém podem-se formar impurezas (intermediários reativos) na matriz

polimérica. A descoberta deste facto trouxe um ponto essencial na construção do nosso entendimento moderno sobre a estabilidade dos materiais plásticos [5].

Os estudos de J. Lemaire e J-L. Gardette [5] e de N.S. Allen [3] mostraram que os hidroperóxidos (ROOH) são um dos primeiros e principais intermediários reativos na fotodegradação dos polímeros. A formação desta espécie química é possível porque o estado fundamental do oxigénio (O_2) é um estado tripleto, apresentando uma reatividade semelhante

Matriz polimérica



Reações de Norrish
Tipo I e II

Figura 1.1. Mecanismo geral de fotooxidação de uma matriz polimérica.

à de um radical [1]. O oxigénio ao reagir com os macrorradicais (C^\bullet), presentes na matriz polimérica, produz peróxidos (COO^\bullet) e, através da abstração de hidrogénios (H^\bullet), formam-se hidroperóxidos ($COOH$). Estes, ao absorverem luz solar ($\lambda > 300$ nm), podem sofrer a cisão homolítica ou heterolítica, através da formação de intermediários cíclicos de seis membros, na sua ligação mais fraca (ligação O – O). Através deste tipo de reação formam-se funções carbonilo, que reagem através das reações de Norrish do tipo I e II, Fig. 1 [1-4]. A formação contínua de radicais e de espécies com a capacidade de absorver luz, como hidroperóxidos, ligações duplas conjugadas e grupos carbonilo alimenta o reator químico, e no limite conduz o polímero ao colapso.

1.2. Nitrato de celulose como herança cultural

O nitrato de celulose, preparado pela primeira vez pelo químico suíço Christian Friedrich Schönbein, em 1846, foi o primeiro polímero semissintético descoberto, sendo considerado o advento dos plásticos industriais [4,8,9].

Este polímero termoplástico, é composto por unidades D-glicopiranosas unidas por ligações glicosídicas com uma conformação β -1,4. Nas posições C2, C3 e C6, dependendo do grau de substituição, os grupos OH da celulose estão substituídos por grupos nitrato (ONO_2). Com um grau de substituição maior que 2, o monómero mais representativo é o trinitrato de celulose, Fig. 2.

No estado puro é transparente e, graças às suas características inflamáveis, foi maioritariamente utilizado na produção de explosivos

militares [4]. Devido à sua rigidez, o nitrato de celulose puro não era moldável. Só por volta de 1870, Alexander Parkes e, mais tarde, John Hyatt, de forma a substituir o marfim natural, resolveram o problema, adicionando cânfora e aquecendo a mistura sob pressão. O polímero descoberto, patenteado como *Parkesine* e *Celluloid* (celuloide), permitiu o fabrico de objetos para o quotidiano, imitando marfim, carapaça de tartaruga, âmbar ou madrepérola, a um preço mais reduzido [8].

O nitrato de celulose captou a atenção da Eastman Kodak Company em 1889, após a descoberta da sua capacidade para produzir filmes muito finos. O polímero tornou-se a mais importante base para negativos fotográficos e películas cinematográficas, devido à sua transparência e flexibilidade [4]. Nos anos 20, a indústria cinematográfica era dependente do nitrato de celulose [9].

Apesar das suas excelentes características, o nitrato de celulose tinha um grande revés – a sua inflamabilidade. Incêndios deflagraram e muitos negativos e películas cinematográficas com significância cultural foram destruídos. Um desses incêndios ocorreu em Portugal, em

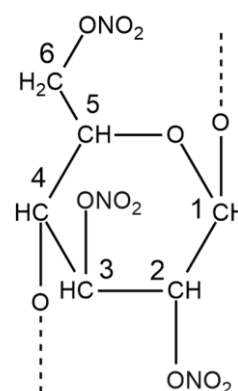


Figura 1.2 Estrutura do nitrato de celulose, com grau de substituição 3.

1981, tendo sido destruída a sala de cinema da Cinemateca Portuguesa. A substituição gradual do nitrato de celulose pelo acetato de celulose, denominado de *safety film* pelas suas características não inflamáveis, começou em 1913. Os filmes de nitrato de celulose foram descontinuados em 1951 [9].

Para além das vastas coleções fotográficas e cinematográficas, este polímero também suscitou o interesse de artistas, pela sua condição de novidade. Em contexto museológico encontramos as esculturas construtivistas de Naum Gabo e Antoine Pevsner, artistas pioneiros no uso deste polímero semissintético. Estas esculturas são dos mais famosos casos de degradação de nitrato de celulose e contribuíram para a consciencialização da perigosidade museológica deste polímero e da necessidade de compreender os seus mecanismos de degradação [10].

1.3. Mecanismos de degradação do nitrato de celulose

Devido às suas características inflamáveis, maior atenção foi dada à degradação térmica [11-16], porém alguns estudos deram ênfase à fotooxidação [17-22], um dos principais mecanismos de degradação em ambientes museológicos. Recentemente foi demonstrado que o mecanismo de degradação fotoquímico é idêntico ao térmico, sendo a taxa de oxidação mais rápida [20,21]. De referir ainda que, apesar de várias propostas, esquematizadas nas Fig. 3, 4 e 5, não existe ainda um mecanismo de degradação consensual [23,24]. Uma compilação dos vários mecanismos encontra-se no Anexo I.

No atual estado da arte está estabelecido que a degradação do nitrato de celulose inicia-se pela cisão homolítica da ligação RO-NO₂ [11,12, 14-16, 19-22, 25], formando um radical alcoxi (RO•) e um radical •NO₂, de forma semelhante à reação de Barton [1,6]. O ataque ocorrerá, preferencialmente, nos nitratos nas posições C2 e C3, devido à menor energia de dissociação dessas ligações (167 kJ.mol⁻¹) em relação às ligações dos nitratos na posição C6 (330 kJ.mol⁻¹) [4,16], Fig. 3. O comportamento dos radicais, formados nesta primeira fase da degradação, tem tido interpretações diferentes.

Wolfrom *et al.* [11] e Rychly *et al.* [16] propuseram que o radical RO• conduzia à cisão da ligação C2-C3, induzindo a libertação de outro radical •NO₂ e formação de aldeídos na estrutura, Fig. 4. Em estudos de degradação térmica, Jutier *et al.* [14] identificaram a formação de uma banda a 1740 cm⁻¹, por espectroscopia de infravermelho, atribuída à formação dessas espécies.

Thérias *et al.* [20] e Berthumeyrie *et al.* [21] propõem que o radical RO• pode formar um grupo cetona, por abstração de um hidrogénio na posição α por outra espécie reativa, Fig. 3, ou um grupo hidroxilo, por fixação de um hidrogénio, Fig. 4. Nesta proposta a abstração de hidrogénios, pelos radicais RO• e pelo •NO₂, desempenha um papel fundamental na degradação do nitrato de celulose.

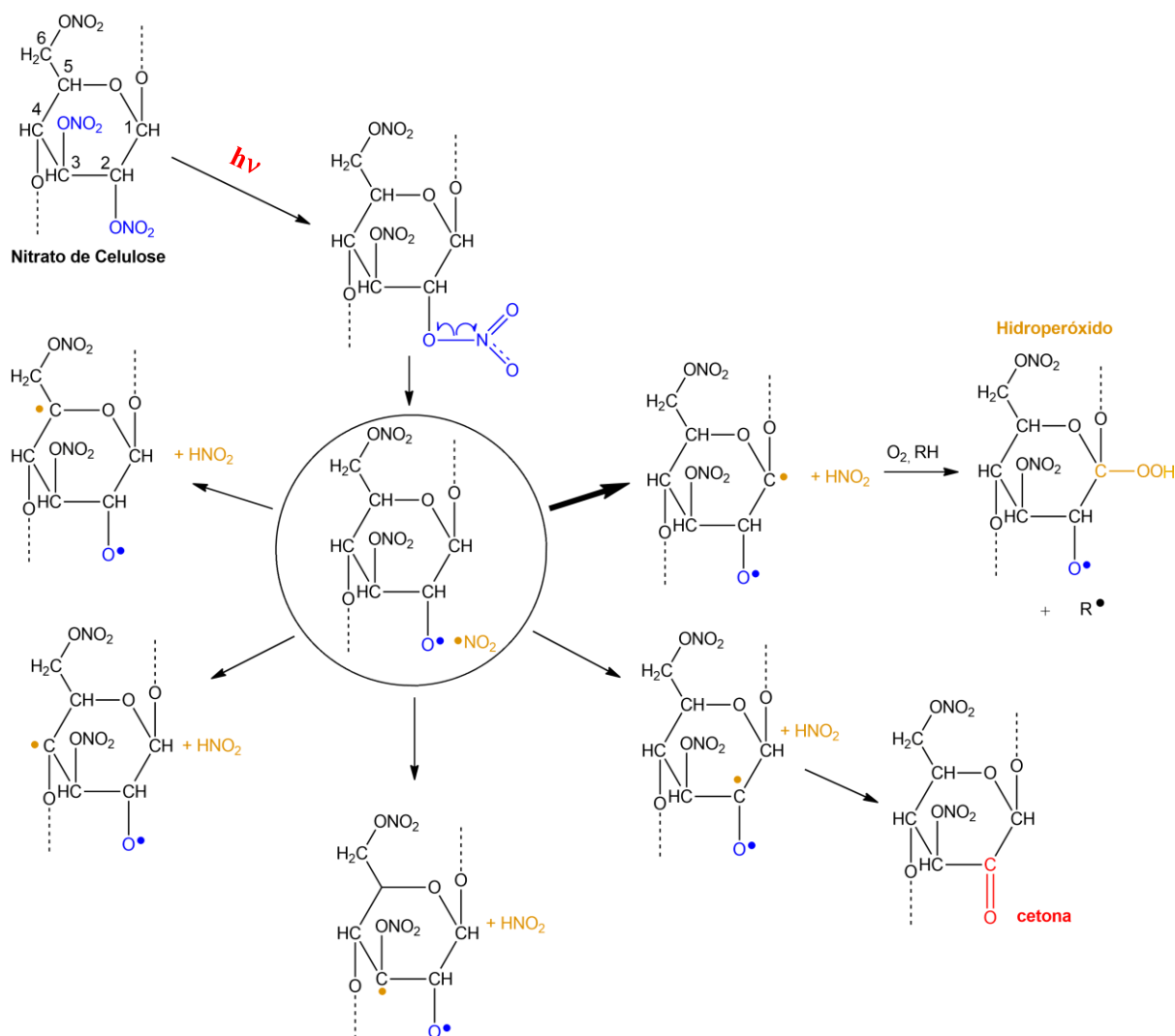


Figura 1.3. Síntese dos mecanismos de fotodegradação da literatura; *primeira fase*, cisão homolítica dos grupos nitrato na ligação mais fraca, CO-NO₂, nas posições C2 e C3; abstração de H• pelo $\bullet\text{NO}_2$ formado, em todas os carbonos do anel, sendo mais lábil o hidrogénio C1. Os macrorradicais resultantes poderão reagir com o oxigénio, formando hidroperóxidos. Para mais detalhes ver texto.

O hidrogénio mais facilmente abstraído será o ligado ao carbono α do grupo funcional éter, sendo neste caso o carbono na posição C1 [21, 26]. A abstração de um hidrogénio na posição C1, na presença de oxigénio e luz, conduz à formação de hidroperóxidos, Fig. 3. A fotooxidação destes hidroperóxidos acarreta a cisão da ligação glicosídica, produzindo gluconolactonas, identificadas a $1735\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ no espectro de infravermelho, Fig. 5. Após a formação da gluconolactona, a abstração do hidrogénio na posição C5 conduz à formação de um anidrido, identificado a 1760 cm^{-1} , e à libertação de nitrato de metilo (CH_3ONO_2), o volátil maioritário na fotodegradação, Fig. 5, [20,21]. Noutras propostas, Quye *et al.* [17] sugerem a formação de ácido oxálico a partir de um intermediário com um grupo cetona na posição C1, Anexo I. Berthumeyrie *et al.* [21] e Edge *et al.* [25] propõem que a adição do radical nitrito na estrutura produz anéis multinitratos, desintegrando o anel. Todas as propostas referidas estão de acordo com o considerado mecanismo principal – a cisão da cadeia celulósica.

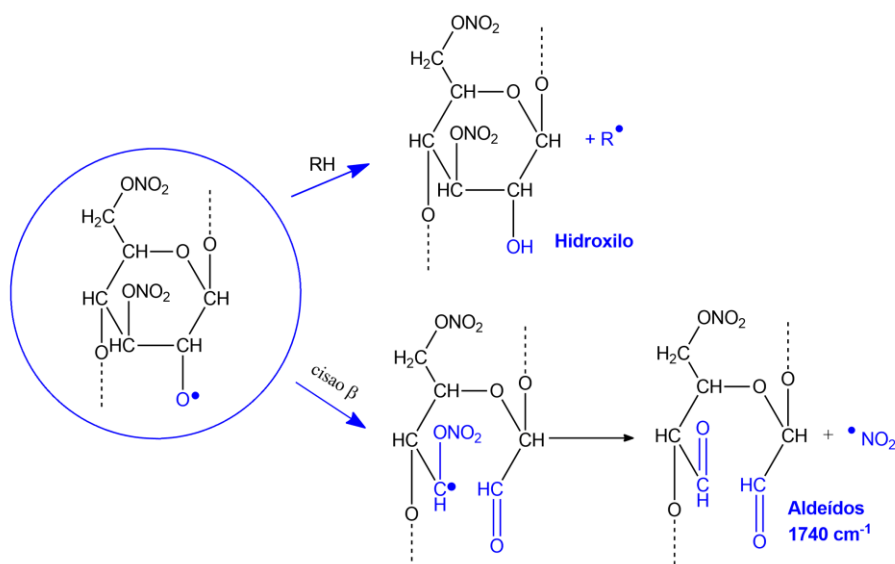


Figura 1.4. Síntese dos mecanismos de fotodegradação da literatura; *segunda fase*, o radical alcoxi abstrai um hidrogénio da estrutura celulósica ou induz uma cisão β ; a cisão decorre com libertação de $\bullet\text{NO}_2$ e formação de aldeídos, detectados a 1740 cm^{-1} no espectro de infravermelho. Para mais detalhes ver texto

Uma melhor compreensão destes complexos mecanismos de degradação contribuirá para o desenvolvimento de melhores estratégias de estabilização. Presentemente, a preservação da informação assenta na digitalização e, não havendo tratamento, opta-se por retardar a degradação, armazenando o material sob baixas temperaturas (-5°C) [24].

Assim, de forma a contribuir para uma melhor compreensão do estado de conservação de obras em nitrato de celulose, testou-se a potencialidade da espectrofluorimetria no UV-VIS (fluorimetria). O limite de deteção e sensibilidade desta técnica poderão possibilitar o seu desenvolvimento como sistema de alerta nos primeiros estágios de degradação, detetando intermediários reativos em muito baixas concentrações. Dado ser um estudo pioneiro será acompanhado por técnicas bem testadas na literatura, como a espectroscopia de UV-VIS (UV-VIS) e de infravermelho (FTIR) e complementado, também pela primeira vez no estudo da degradação do nitrato de celulose, pela microscopia Raman (μ -Raman), de forma a obter mais informação sobre estrutura molecular dos intermediários, em particular, os hidroperóxidos. Serão estudados filmes 100% nitrato de celulose, irradiados com lâmpada de Xenon a $\lambda > 280\text{ nm}$. Estes servirão de modelo, por comparação, para os estudos de três objetos de estudo, em nitrato de celulose, com diversas tipologias: i) películas cinematográficas, pertencentes a ao Arquivo Nacional de Imagem em Movimento (ANIM), rotulada como pertencendo ao filme *Man are that way* (1939) ii) uma peça do quotidiano (óculos possivelmente dos anos 60) que integrou a obra da artista Lourdes de Castro, *Caixa de Alumínio (Óculos)* (1962); iii) a tinta nitrocelulósica utilizada por Ângelo de Sousa na obra *Pequenas Esculturas* (1975). As especificações dos materiais e métodos encontram-se descritas em no Anexo II.

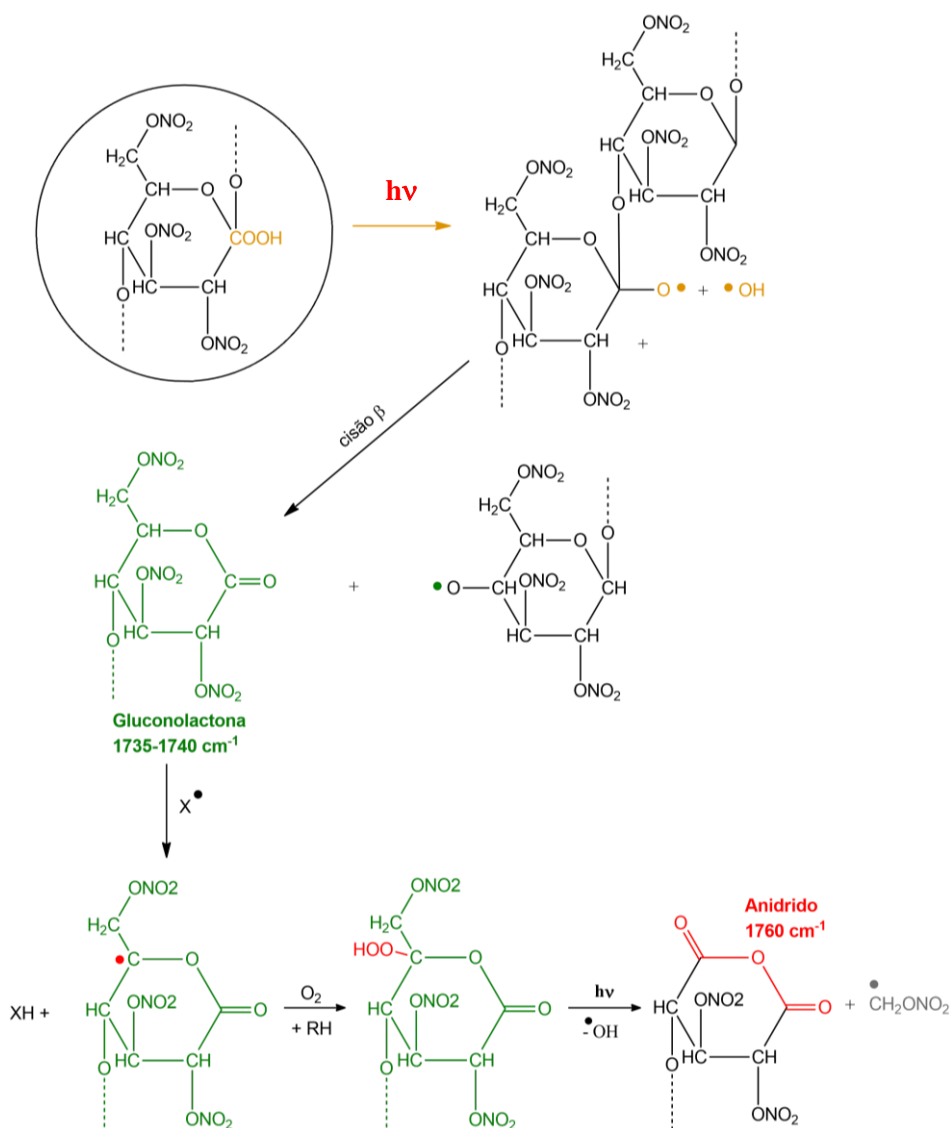


Figura 1.5. Síntese dos mecanismos de fotodegradação da literatura; *terceira fase*, a cisão do hidroperóxido na posição C1, conduz à cisão da ligação glicosídica, com formação de gluconolactona, detectada no infravermelho a $1735\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$. Este intermediário transforma-se num anidrido, libertando-se CH_2ONO_2 , que por abstração de H^\bullet se transforma em nitrato de metilo. O anidrido pode ser observado no infravermelho a 1760 cm^{-1} . Para mais detalhes ver texto

1.4. Espectroscopia vibracional no estudo do nitrato de celulose

É necessário perceber quais as atribuições realizadas, de modo a discutir alterações químicas observadas por FTIR e propor mecanismos plausíveis. As principais atribuições de bandas na literatura estão resumidas na Tabela 1.

O espectro de infravermelho do nitrato de celulose tem sido interpretado ao longo de mais de 50 anos [23], porém ainda não existe uma atribuição consensual de todas as vibrações, sobretudo das bandas associadas às ligações CH , CH_2 e à estrutura glicosídica. Uma discussão mais detalhada das atribuições segundo a literatura está descrita no Anexo III.

Tabela 1.1. Atribuição das bandas no infravermelho do nitrato de celulose, de acordo com a literatura.

Bandas de Infravermelho /cm⁻¹	Atribuições	Referências
3570 f	$\nu\text{OH (OH...O}_2\text{NO)}$	[13,14,17,21,22,27-31]
2965 f	$\nu_a\text{CH}_2$	[13,14,17,21,22,27-29, 31]
2915 f	$\nu_s\text{CH}_2$	[21,22,28,29]
	νCH	[14,17,27,31]
1655 mF	$\nu_a\text{NO}_2$	[13,14,17,21,22,27-31]
1454 f	δCH_2	[21,22,28]
1425 f	δCH_2	[14,17,27,30,31]
	δOH	[28]
1374 f	δCH	[13,17,21,22,27-29,31]
1326 f, om	δCH	[27,28]
1282 mF	$\nu_s\text{NO}_2$	[13,14,17,21,22,27-31]
1206 mf	$\nu\text{COC ligação glicosídica}$	[28]
1160 m	$\nu\text{COC ligação glicosídica}$	[14,28,31]
	$\nu\text{COC estrutura acetal}$	[21,22]
	νAnel	[17]
1118 m	$\nu\text{COC ligação glicosídica}$	[28]
	$\nu\text{COC estrutura acetal}$	[21,22]
	$\nu\text{Anel}; \nu_s\text{Anel}$	[14,31]; [17]
1069 F	$\nu\text{COC (C5-O-C1)}$	[28]
	$\nu\text{COC ligação glicosídica}$	[14,17,31]
	$\nu\text{COC estrutura acetal}$	[21,22]
	$\nu\text{C-ONO}_2$	[30]
1029 m	$\nu\text{COC (C5-O-C1)}$	[14,27,28,31]
	$\nu\text{COC ligação glicosídica}$	[29]
1003 m	$\nu\text{COC (C5-O-C1)}$	[14,27,28,31]
	νAnel	[27]
944 mf	δCH	[27,28]
	$\nu\text{COC ligação glicosídica}$	[14,31]
917 mf, om	δCH	[27,28]
	$\nu\text{COC ligação glicosídica}$	[14,31]
	δAnel	[21,22]
841 F	$\nu\text{NO (O-NO}_2\text{)}$	
749 f	δNO_2	[13,14,17,21,22,27-31]
691 f	δNO_2	
626 f	δNO_2	[28]

ν_a , distensão antissimétrica; ν_s , distensão simétrica; δ , deformação;
mf, muito fraco; f, fraco; m, médio; F, forte; mF, muito forte; om, ombro

Na espectroscopia Raman a atribuição das bandas parece ter tido como base a atribuição realizada para a espectroscopia de infravermelho, dado não existir uma discussão detalhada na literatura [32-34].

2. Resultados e Discussão

2.1. Foto degradação de filmes modelo de nitrato celulose

2.1.1. Espectroscopia de infravermelho

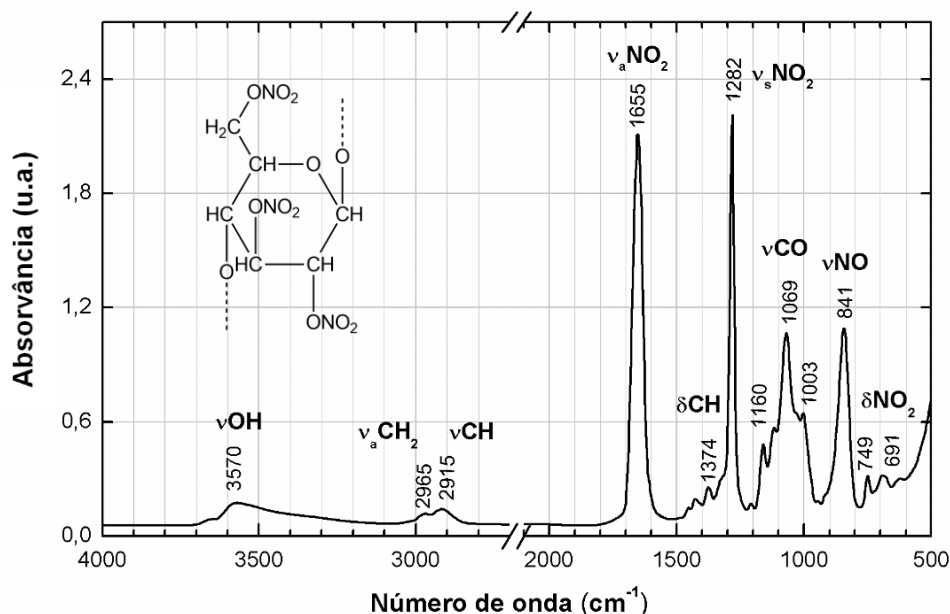


Figura 2.1. Espectro de infravermelho de um filme de nitrato de celulose.

O espectro de infravermelho do nitrato de celulose é marcado pelas absorções do grupo nitrato (ONO_2), não nos tendo sido possível discriminar as vibrações de anel C-O-C e entre anéis (ligação glicosídica), Fig. 6 e Anexo IV. Os filmes foram irradiados num total de 225h e lidos em modo de transmissão, Fig. 7 e Anexo V. Os espectros de infravermelho mostram o desaparecimento dos grupos nitrato, a perda de resolução das absorções C-H, o desvio da banda a 3570 cm^{-1} , para números de onda menores, e finalmente o aparecimento de uma banda larga centrada a cerca de 1740 cm^{-1} . A diminuição da intensidade das bandas dos grupos nitrato a 1655 , 1282 , 841 , 749 e 691 cm^{-1} está de acordo com mecanismo principal de degradação, isto é, com a cisão do grupo nitrato e consequente formação de $\bullet\text{NO}_2$. Esta evolução no infravermelho está de acordo com o publicado na literatura [20,21].

Uma análise mais detalhada da fase inicial (20h), mostra uma diminuição mais acentuada da banda a 2915 cm^{-1} em relação à banda a 2965 cm^{-1} , Tabela 2. Considerando que o mecanismo proposto, envolve a abstração de hidrogénio na fase inicial, propomos a atribuição da banda a 2915 cm^{-1} às vibrações νCH e não $\nu_s\text{CH}_2$.

Em relação à atribuição de estruturas para a banda larga centrada a 1740 cm^{-1} não podemos, com os dados obtidos, avançar mais do que o já apresentado na introdução, Fig. 3, 4 e 5.

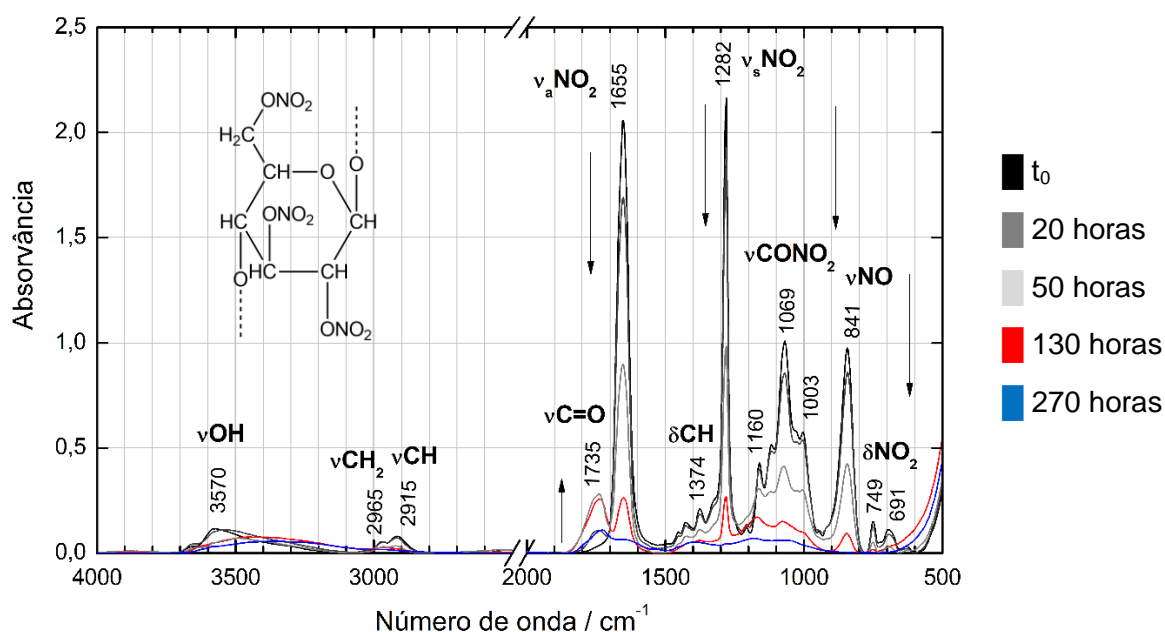


Figura 2.2. Irradiação de um filme de nitrato de celulose, 270 h, seguida por infravermelho.

De destacar ainda, que a diminuição da banda a 1069 cm^{-1} estará associada à diminuição dos grupos nitrato, como se pode observar na Tabela 2, sendo a atribuição correta a proposta por Zhibankov [30]. Por outro lado, pode-se observar que a banda a 1160 cm^{-1} , sendo uma vibração νCOC , não tem a mesma cinética de fotooxidação que a banda a 1283 cm^{-1} ($\nu_a\text{NO}_2$). Deste modo, o rácio $\nu_s\text{NO}_2_{1282\text{ cm}^{-1}} / \nu\text{COC}_{1160\text{ cm}^{-1}}$ é proposto como um indicador do grau de degradação do polímero.

Tabela 2.1. Rácio das intensidades de bandas no infravermelho, ao longo de diferentes tempos de irradiação

Tempo Irradiação / horas	$\frac{\nu\text{CH}_{2915\text{ cm}^{-1}}}{\nu_a\text{CH}_{2965\text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\nu_s\text{NO}_2_{1282\text{ cm}^{-1}}}{\nu_a\text{NO}_2_{1655\text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\nu_s\text{NO}_2_{1282\text{ cm}^{-1}}}{\nu\text{CONO}_2_{1069\text{ cm}^{-1}}}$	$\frac{\nu_s\text{NO}_2_{1282\text{ cm}^{-1}}}{\nu\text{COC}_{1160\text{ cm}^{-1}}}$
0	1,21	1,05	2,08	4,60
10	1,19	1,06	2,11	4,50
20	1,13	1,10	2,11	4,27
35	1,09	1,09	2,14	3,87
50	1,05	1,09	2,20	2,98
65	1,01	1,10	2,14	2,74

Na fase final da irradiação, é de salientar, que se observa uma deslocação e diminuição da banda larga atribuída aos grupos carbonilo formados ao longo da fotodegradação para $1730\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$, Fig. 8A. A diminuição progressiva, que se observa a partir das 65 h de irradiação, resulta do desaparecimento dos cromóforos principais - grupos nitrato, e da consequente absorção de radiação pelos intermediários formados. Por sua vez, o desvio está de acordo com a formação de funções mais oxidadas como os ácidos carboxílicos. Assim o máximo 1725

cm^{-1} , bem como o ombro a 1780 cm^{-1} e o aumento da absorvância na região entre os 1246 e os 1183 cm^{-1} , poderá ser explicado através da formação de ácido oxálico proposta pelos autores [11,17,18,35], Fig. 8A; o ombro a 1780 cm^{-1} poderá também estar associado à formação de funções anidrido [20, 21].

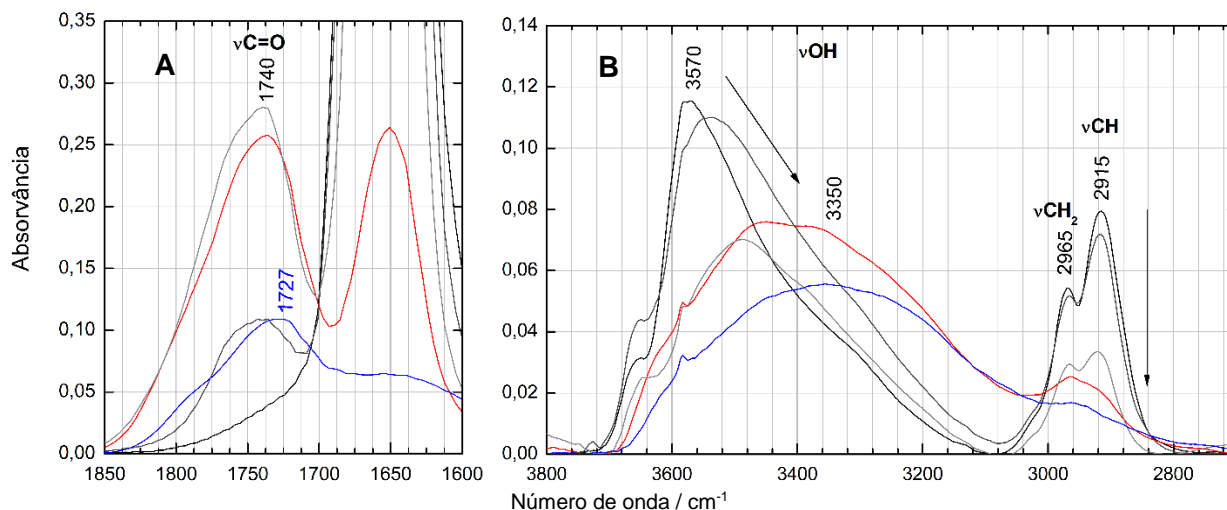


Figura 2.3. Ampliação da região nos espectros infravermelho das funções carbonilo ($1850\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) (A) e hidroxilo, CH_2 e CH ($3800\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) (B), ao longo das 270 h de irradiação. As novas funções carbonilo aumentam de intensidade até às 65h de irradiação, diminuindo de seguida; o seu máximo desloca-se de 1740 para $1730\text{-}25\text{ cm}^{-1}$. De notar a perda de resolução na região C-H bem como a diminuição e deslocamento da intensidade na região O-H. Para mais detalhes ver texto

A formação destas espécies carboxílicas, assim como de hidroperóxidos e de grupos hidroxilo, justificam a banda larga centrada a 3300 cm^{-1} , que no espectro de infravermelho se vê como uma deslocação da banda de 3570 cm^{-1} , Fig. 8B.

Por fim, é de referir que a cisão de cadeias ou do anel se poderá refletir na diminuição das bandas a 1160 , 1118 , 1029 e 1003 cm^{-1} observada, mais acentuadamente, partir das 50-65 horas de irradiação.

Esta discussão baseou-se essencialmente nos mecanismos descritos nas Fig. 3, 4 e 5, no entanto haverá que considerar reações de hidrólise ácida com HNO_3 , que se forma logo nos tempos iniciais.

2.1.2. Espectroscopia Raman

Tal como na espectroscopia de infravermelho, o espectro Raman é marcado pelas vibrações dos grupos nitrato (853 , 1283 , 1655 cm^{-1}), Fig. 9, observando-se, no entanto, uma maior intensidade relativa para as vibrações CH e CH_2 , em relação à espectroscopia de infravermelho (uma atribuição completa encontra-se em Anexo VI). Por outro lado, não se observaram absorções correspondentes a funções hidroxilo e a ligações O-O características dos hidroperóxidos. O resultado mais interessante, foi a descoberta de um pico a 1046 cm^{-1} , após as 225 horas de irradiação, que atribuímos à formação de ácido nítrico.

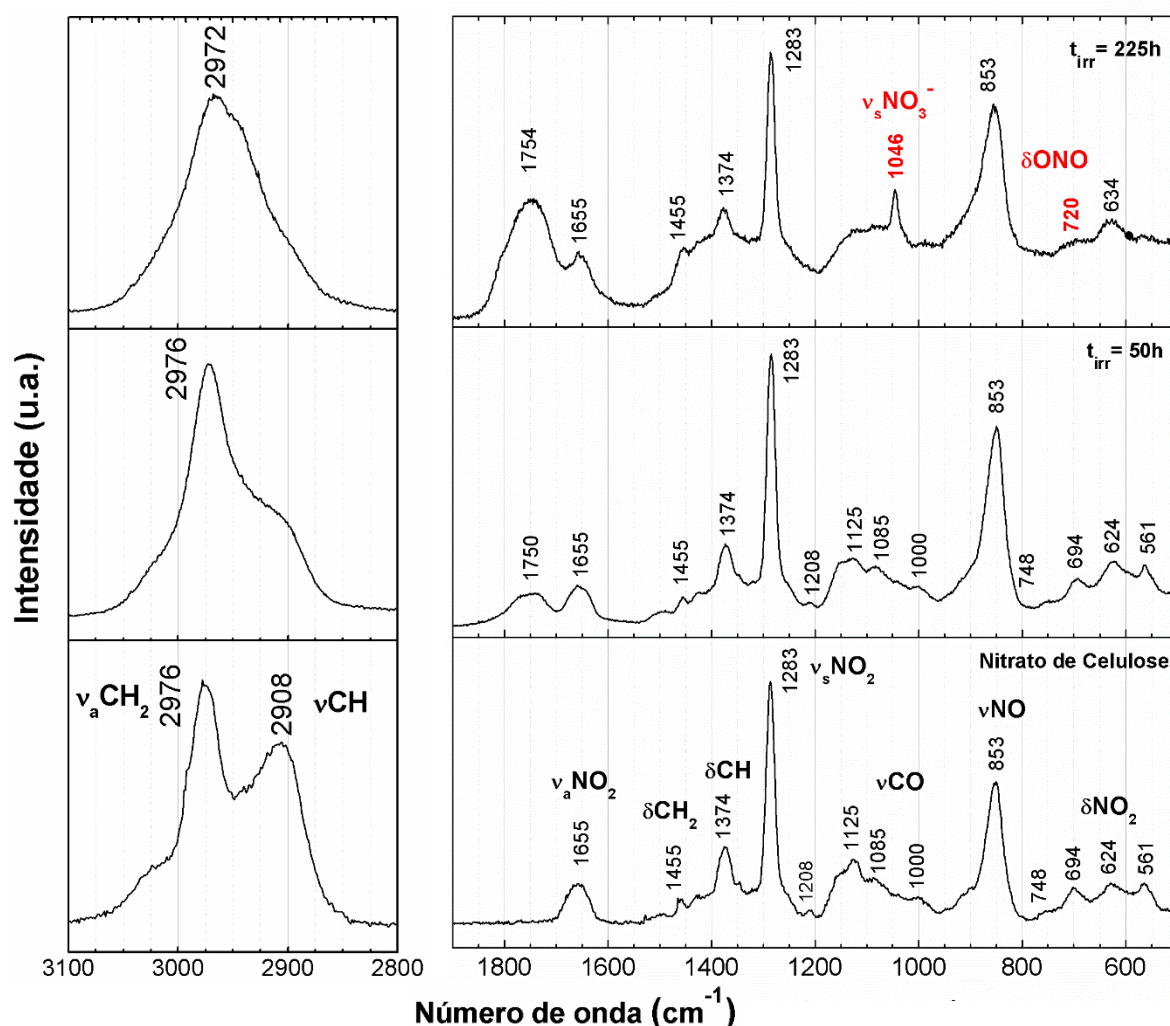


Figura 2.4. Espectros Raman do nitrato de celulose não envelhecido, irradiado por 50 horas e 225h. Espectros apresentados entre as regiões 3100-2800 cm⁻¹ e 1900-500 cm⁻¹. Às 225 h de irradiação observa-se o aparecimento de dois picos, 1046 cm⁻¹ e 720 cm⁻¹, característicos do ácido nítrico.

Segundo a literatura, as bandas a 1046 e 720 cm⁻¹ são característicos do ião nitrato (NO_3^-) no ácido nítrico [36,37]. Considerando que o pico a 1046 cm⁻¹ é o mais intenso neste composto, podemos explicar a não detecção dos restantes picos característicos do ácido pela sobreposição dos picos do nitrato de celulose. Uma análise mais detalhada mostra que, após 50 horas de irradiação, é possível identificar o aparecimento de uma banda larga a 1740-1768 cm⁻¹, característica de funções carbonilo. No final de 225 horas de irradiação, esta banda tem uma intensidade relativa superior, com um máximo centrado a 1754 cm⁻¹ e observando-se um ombro a 1800 cm⁻¹, que poderá estar associada ao ombro observado no infravermelho. Em relação às distensões das ligações CH e CH₂, observou-se a diminuição do pico a 2900 cm⁻¹, atribuído à vibração νCH , de acordo com o observado no infravermelho. Analogamente, observa-se uma perda de resolução das bandas associadas a distensões CH e CH₂ e, após 225 horas de irradiação, apenas se observa uma banda larga com pico centrado a 2972 cm⁻¹.

2.1.3. Mecanismo de fotodegradação do nitrato de celulose

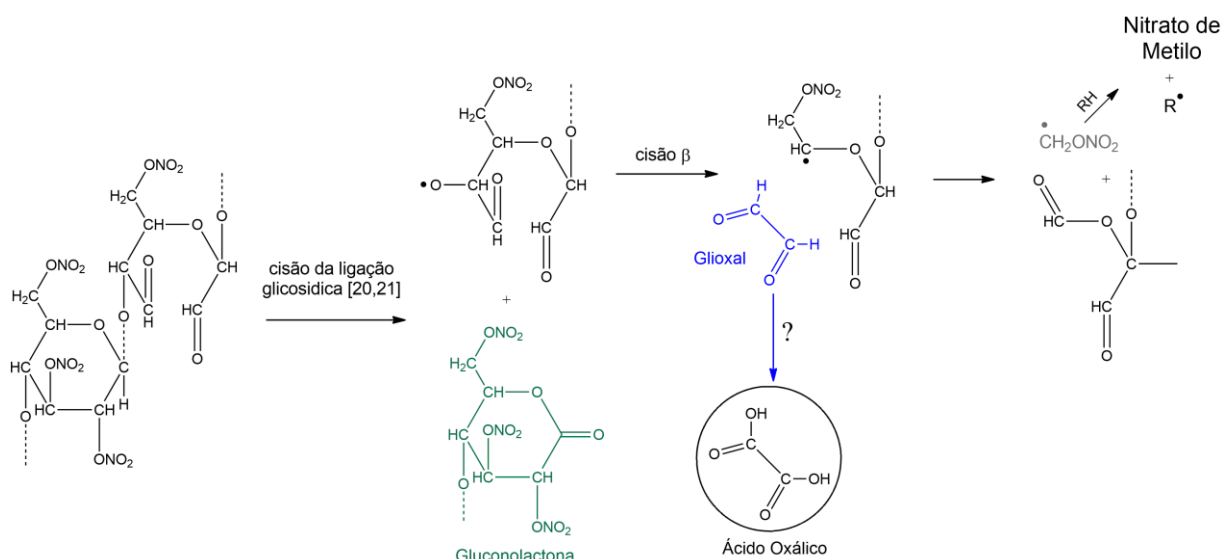


Figura 2.5. Proposta do mecanismo de formação da gluconolactona, do glicoxal, do ácido oxálico e do nitrato de metilo.

A partir dos resultados experimentais obtidos, com base na formação de grupos aldeídos, anidrido e ácidos carboxílicos (ácido oxálico), e nas propostas mecanísticas das Fig. 3-5, o seguinte mecanismo de fotodegradação para o nitrato de celulose foi proposto, Fig. 10. Após a cisão dos grupos nitrato e formação dos radicais RO^\bullet e $^\bullet NO_2$, Fig. 3, o mecanismo preponderante será a formação de aldeídos (1740 cm^{-1}), como proposto por Wolfrom *et al.* [11], Fig. 4. Seguindo o mecanismo proposto por Therias *et al.* [20] e Berthumeyrie *et al.* [21], Fig. 5, caso ocorra a abstração do hidrogénio, na posição C1, do monómero ligado à posição C4 do intermediário com aldeídos (1740 cm^{-1}) na sua estrutura, ocorre a cisão da ligação glicosídica e são formados uma gluconolactona ($1735\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$) e um radical alcoxi. O radical alcoxi poderá induzir a cisão β da ligação C4-C5 e formar-se-á glicoxal, proposto [11] e detetado [12] anteriormente. O ácido oxálico, indicador da degradação do nitrato de celulose escolhido por Quye *et al.* [17], poderá formar-se a partir deste intermediário. Estes autores propuseram que para cada cisão da cadeia uma molécula de ácido oxálico era formada. Caso se verifique a formação de ácido oxálico a partir do glicoxal, se a cisão da ligação glicosídica ocorrer na posição C4 de um monómero no qual já tenha ocorrido a cisão da ligação C2-C3 e formação de aldeídos (1740 cm^{-1}), essa afirmação é verdadeira. O macro radical em C5, formado a partir da cisão β da ligação C4-C5, poderá induzir a libertação de nitrato de metilo e formação de funções anidrido (1760 cm^{-1}). Os aldeídos e anidridos formados nestes processos continuarão a oxidar, na presença de luz e oxigénio, conduzindo à decomposição total do polímero, através da libertação de voláteis como o NO_2 , NO , H_2O , CO_2 , CO , formaldeído, ácido fórmico [11,12,14,18].

Como observado por μ -Raman, a degradação do nitrato de celulose resulta na formação de ácido nitroso (HNO_2) e ácido nítrico (HNO_3), para além dos ácidos carboxílicos acima referidos. Em condições ácidas, pode ocorrer a hidrólise da ligação C5-O-C1 [11, 21, 26, 38]. Esta reação poderá resultar na formação de mais ácidos carboxílicos, assim como de glicoxal e, consequentemente, ácido oxálico. Para além disso, condições ácidas também induzem a hidrólise ácida dos grupos nitrato e a contínua formação de ácido nítrico [15].

2.1.4. Espectroscopia UV-Visível

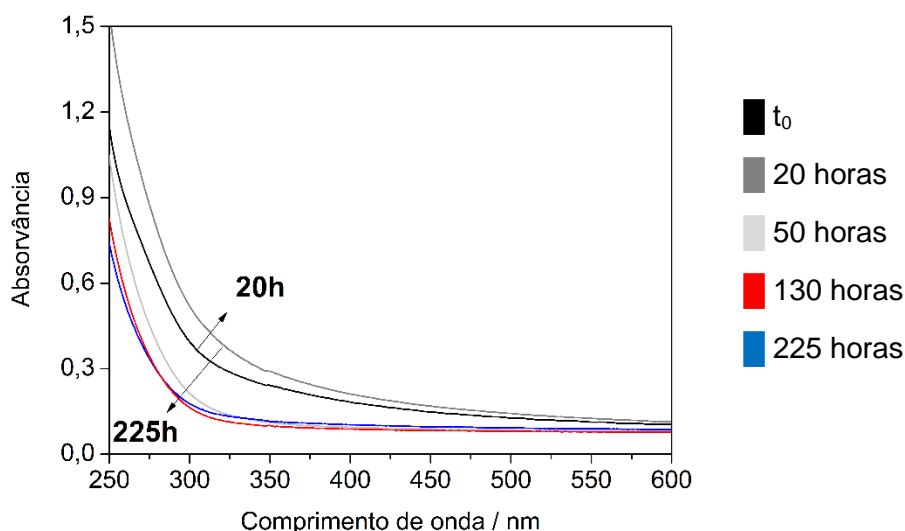


Figura 2.6. Espectros UV-Vis dos filmes de nitrato de celulose ao longo de 225h irradiação. Observou-se um aumento da intensidade da absorção até as 20 horas e posterior diminuição até resultar mais baixa que o valor inicial

O andamento observado nos espectros de UV-VIS não é de explicação imediata, Fig. 11. Assim, nas primeiras 20 horas de irradiação observa-se um aumento geral da intensidade com um deslocamento da absorção para maiores comprimentos de onda, até 450 nm, o que corresponderia a um ligeiro amarelecimento, explicado pela formação de produtos de oxidação como os hidroperóxidos e/ou grupos carbonilo [18]. Após as 20 horas, esta absorção diminui progressivamente até resultar mais baixa que o valor inicial. Esta diminuição da intensidade da absorção UV-Vis pode ser causada pela perda acentuada dos grupos nitro, que absorvem a 248 nm [18,25].

2.1.5. Espectrofluorimetria no UV-VIS

O andamento observado no espectrofluorimetria no UV-VIS caracteriza-se por 3 fases, representadas nos espectros de excitação da Fig. 12 (os espectros de emissão e excitação, ao longo da irradiação, encontram-se no Anexo VII). Assim, até às 20h de irradiação o cromóforo principal apresenta uma banda bem resolvida, centrada a 290 nm (*fase 1*), que posteriormente evolui para uma banda mais larga, de maior intensidade e centrada a 295-300

nm ($t_{irr} = 50h$) (fase 2). Finalmente, para os tempos de irradiação mais longos, de 130h, obtêm-se duas a quatro bandas (fase 3), consoante o comprimento de onda de leitura (400, 450 ou 480 nm); aqui também de maior intensidade em relação à fase 2.

Poderemos explicar o cromóforo centrado a 290 nm com a formação de funções carbonilo de acordo com o aumento de absorção observado no ponto anterior, Fig 11. De acordo com os estudos efetuados por Hon e Gui [18], a formação de grupos carbonilo e aldeídos, produtos de foto oxidação do nitrato de celulose, é atribuída a bandas com absorções a 290 nm e 313 nm (calculadas a partir da 1ª derivada da absorvância no UV-VIS). Por sua vez, N.S. Allen, utilizando fluorimetria no estudo da foto oxidação de poliolefinas [39] e nylon [40], também observou a formação de funções carbonilo com absorções a 290 nm.

Para os restantes tempos de irradiação, ao contrário da diminuição na absorvância observada por UV-VIS, na fluorimetria é possível seguir os cromóforos formados, possivelmente devido ao seu muito maior limite de deteção. Tal como esperado, as absorções desviam-se para maiores comprimentos de onda devido à fotooxidação.

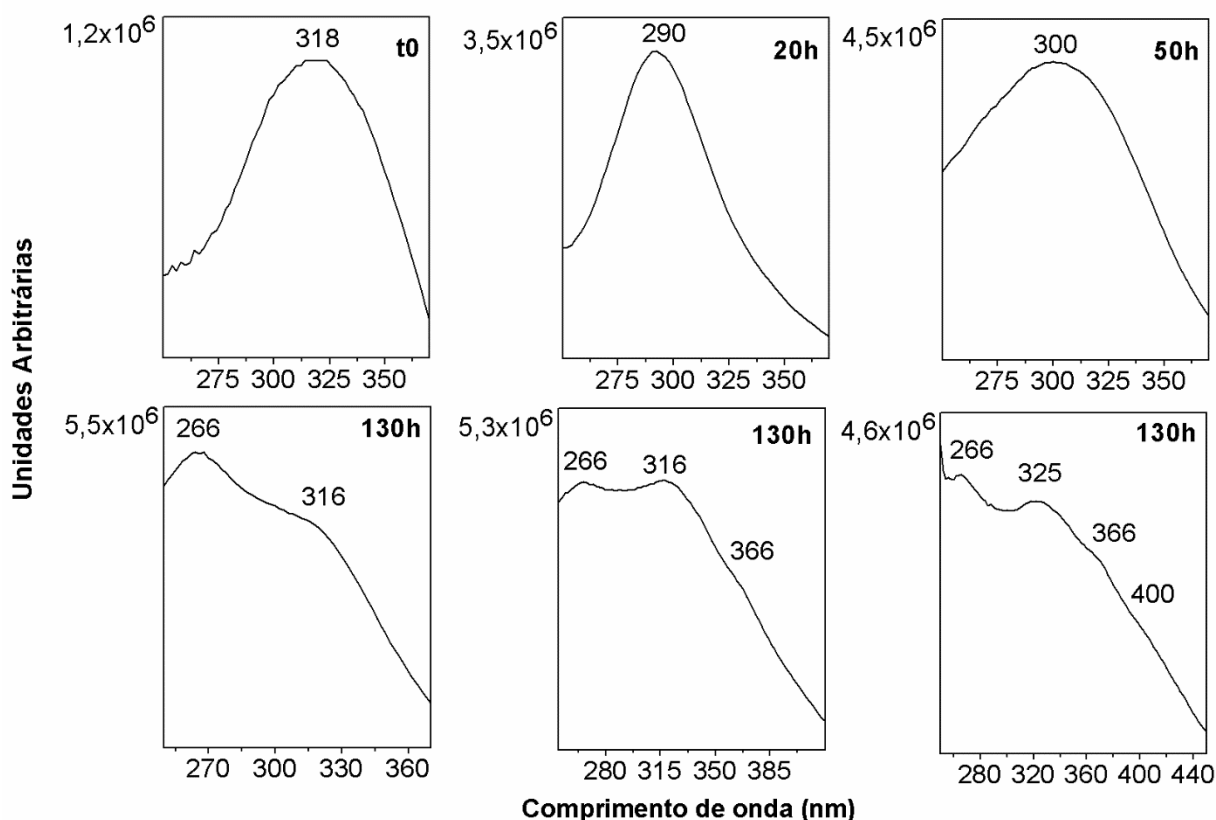


Figura 2.7. Irradiação, 130h, de filmes de nitrato de celulose; espectros de excitação a $\lambda_{em}=400$ nm para t0, e representativos das fases 1 a 3 da fotodegradação: 20h, 50h, 130h; para a fase 3 foram adquiridos também a $\lambda_{em}=450$ e 480 nm (em baixo, da esquerda para a direita). Para mais detalhes ver texto.

Seria interessante discutir as estruturas que representam os máximos a 266, 316, 325, 366 e 400 nm. Serão hidroperóxidos, carbonilos ou outros? Ainda que não nos seja possível, neste momento, propor uma atribuição, poderemos antecipar que no futuro será possível estabelecer uma correlação entre cada uma destas etapas e um estado de degradação. De referir que Hon e Gui [18], no estudo já referido, também observaram uma absorção centrada a menores comprimentos de onda, 253 nm, para maiores tempos de irradiação.

2.2. Películas cinematográficas

Os resultados promissores obtidos acima levaram-nos a estudar, por comparação, películas cinematográficas pertencentes ao ANIM, Fig. 13. Pela importância cultural e pelos diferentes estados de degradação, as películas apresentavam-se como um bom caso de estudo. Para além disso, pela sua estratigrafia, com um dos lados da base de nitrato de celulose à superfície, estas películas permitiam a análise por fluorimetria utilizando o mesmo método dos filmes irradiados, Fig.14.

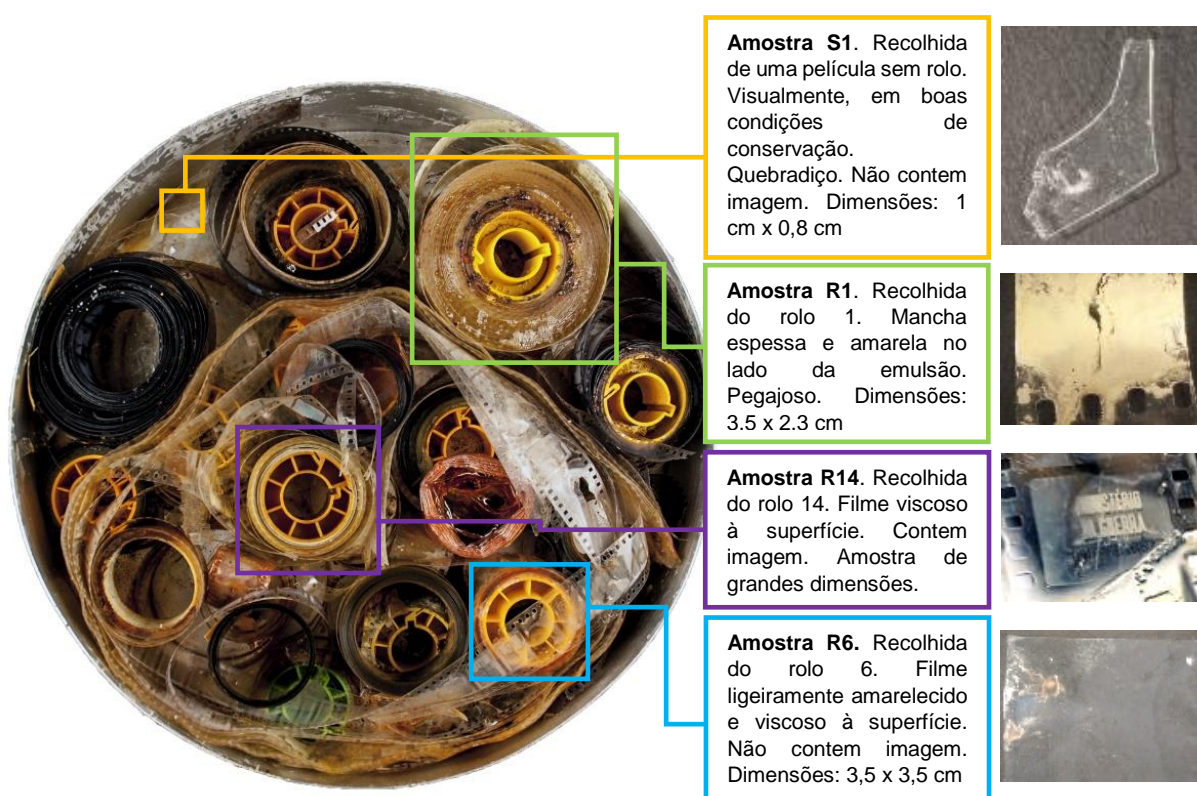


Figura 2.8. Películas armazenadas na lata de alumínio do ANIM, sendo assinaladas as que foram estudadas, S1, R1, R6 e R14; com indicação do estado de conservação e dimensões.

Amostras de películas cinematográficas foram obtidas de rolos pertencentes a uma lata de alumínio do ANIM, rotulada como pertencendo ao filme *Man are that way* (1939), do realizador Arthur Maria Rabenalt. Quando a lata de alumínio foi aberta, foi libertado um intenso odor a ácido acético e ácido nítrico, como descrito pela conservadora-restauradora Élia Roldão. De

acordo com a Fig. 13, as amostras foram recolhidas de diferentes locais, tendo cuidado em não remover nenhuma parte relevante para uma possível reprodução das películas. As amostras recolhidas apresentavam algumas características diferentes, nomeadamente a amostra S1 que visualmente parecia encontrar-se em boas condições de conservação.

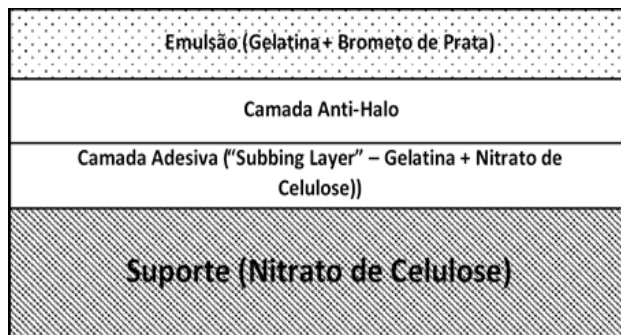


Figura 2.9. Esquema da estratigrafia de uma película cinematográfica com suporte em nitrato de celulose.

2.2.1. μ -Espectroscopia de Infravermelho

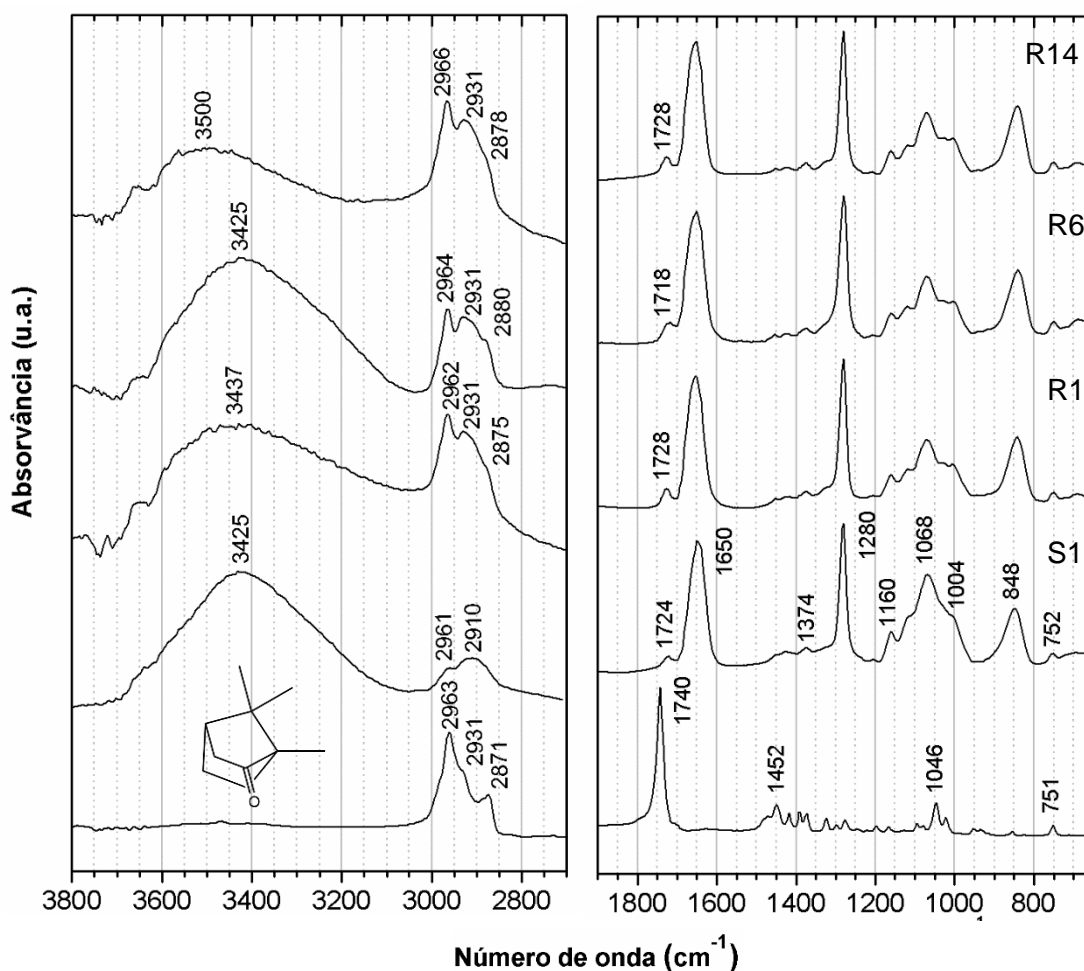


Figura 2.10. Espectros de infravermelho da cânfora e das amostras S1, R1, R6 e R14, entre 3800 - 2700 cm^{-1} e 1900-650 cm^{-1} .

As principais alterações observadas, em relação ao espectro de nitrato de celulose, foram o aparecimento de uma banda na região dos carbonilos e modificações nas bandas características das vibrações νCH e νCH_2 , Fig. 15. As bandas encontradas na zona dos carbonilos podem ser atribuídas ao grupo cetona do aditivo cânfora, uma banda característica do celuloide. Segundo a literatura [17,33], a deslocação desta banda para frequências mais baixas, em relação à posição da banda no espectro da cânfora (1740 cm^{-1}), é causada pela concentração do plastificante ou pela existência de pontes de hidrogénio entre os grupos $\text{C}=\text{O}$ da cânfora e

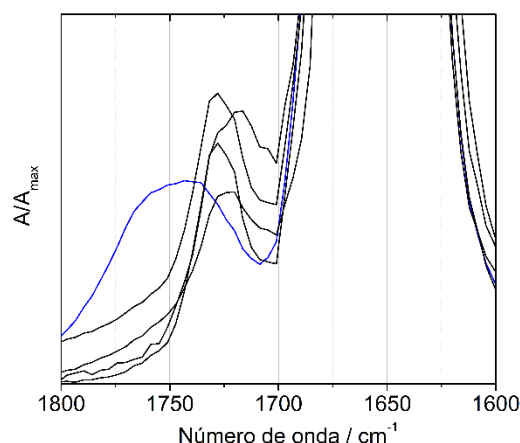


Figura 2.11. Espectros de infravermelho, normalizados ao máximo de banda a 1283 cm^{-1} , das amostras das películas cinematográficas (preto) e de um filme irradiado 50 horas (azul).

grupos OH existentes na estrutura do nitrato de celulose¹. Comparando os espectros obtidos com o envelhecimento artificial, não parecem existir produtos de degradação relativos à foto oxidação do polímero, visto que a banda dos carbonilos deveria ser mais larga, Fig. 16.

Em relação às vibrações νCH e νCH_2 , é possível observar as contribuições da cânfora. No entanto, no caso da amostra S1, foi observada uma banda mais larga, com máximo centrado a 2910 cm^{-1} , na região das vibrações νCH . Esta alteração poderá estar associada à menor concentração de cânfora ou ao grau de substituição do polímero, devido ao aparecimento de uma banda mais intensa a 3425 cm^{-1} e às alterações espectrais observadas na região das vibrações da estrutura polissacarídica ($1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$). O rácio $\nu_s\text{NO}_2_{1282\text{ cm}^{-1}}/\nu\text{COC}_{1160\text{ cm}^{-1}}$, tal como discutido na secção 2.1.1, confirma a menor concentração de grupos nitrato da amostra S1, que poderá estar relacionada com a degradação do polímero (cerca de 35 horas de irradiação se compararmos com os filmes modelo), Tabela 3. Os rácios mais elevados, em relação ao nitrato de celulose não envelhecido, observados nas restantes amostras, poderão indicar uma cisão das cadeias, ou anel, preferencial à perda de grupos nitrato, devido ao ambiente fechado em que se encontram.

Tabela 2.2. Rácio das bandas $\nu_s\text{NO}_2_{1282\text{ cm}^{-1}}/\nu\text{COC}_{1160\text{ cm}^{-1}}$ das amostras das epículas cinematográficas e do nitrato de celulose não envelhecido e irradiado 35 horas.

	S1	R1	R6	R14	NC / t0	NC / t _{irr} = 35 h
$\frac{\nu_s\text{NO}_2_{1282\text{ cm}^{-1}}}{\nu\text{COC}_{1160\text{ cm}^{-1}}}$	3,92	5,15	5,00	5,65	4,60	3,87

¹ Segundo a literatura [17], este desvio ocorre entre os 1744 cm^{-1} e os 1728 cm^{-1} .

2.2.2. μ -Espectroscopia de Raman

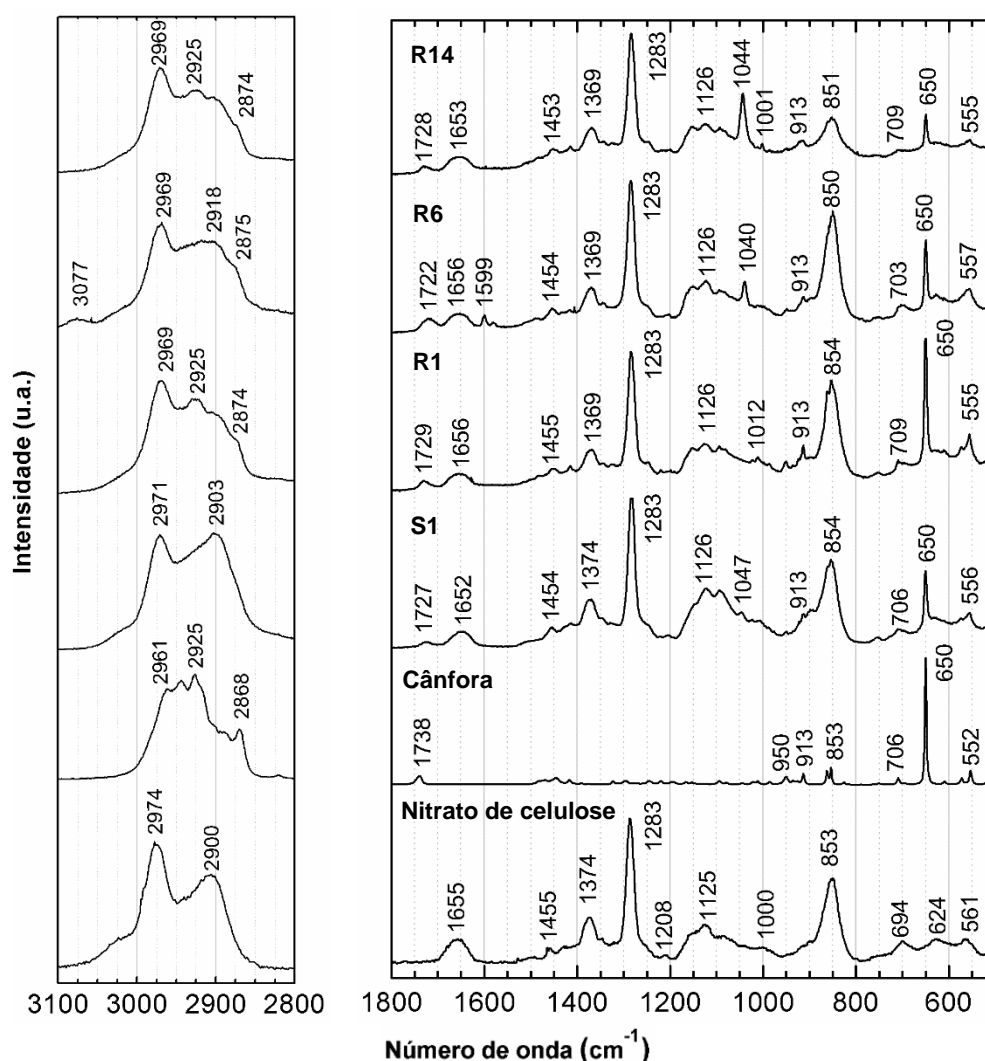


Figura 2.12. Espectros Raman do nitrato de celulose, da cânfora e das amostras S1, R1, R6 e R14, entre 3100-2800 cm^{-1} e 1800-500 cm^{-1} .

Tal como na espectroscopia de infravermelho, os espectros das amostras das películas cinematográficas são marcados pelas vibrações características do celuloide, Fig. 17 (ver Anexo VI). O *finger-print* da cânfora permite uma identificação mais direta no μ -Raman, pela forte intensidade do pico a 650 cm^{-1} e pelas contribuições dos picos a 552, 706, 913, 950 cm^{-1} e na região das vibrações νCH e νCH_2 [33,41-43].

No caso da amostra R6, para além dos picos da cânfora, foram detetados picos a 1040, 1589, 1599 e 3077 cm^{-1} resultantes da presença de um ftalato [36,44]; observa-se ainda um deslocamento da banda dos carbonilos para menores frequências. A deteção deste aditivo por μ -Raman é possível pela seletividade desta técnica em relação ao μ -FTIR.

No caso da película S1 observa-se o aparecimento de um pico a 1047 cm^{-1} atribuído à formação de ácido nítrico. Para além disso, nas análises à amostra R14, observou-se um pico intenso a 1044 cm^{-1} , que estará associado a nitratos de prata (AgNO_3). O pico a 1040 cm^{-1} ,

encontrado no espectro da amostra R6, poderá esconder o pico de degradação associado aos iões nitrato. Pela inexistência de picos entre 1044 e 1047 cm^{-1} , maior concentração de cânfora manifestada e pela maior intensidade do pico a 650 cm^{-1} , como confirmado pelo espectro de infravermelho, Fig. 15, o celuloide que compõe a amostra R1 é aquele que se encontra em melhores condições de conservação.

2.2.3. Espectrofluorimetria no UV-VIS

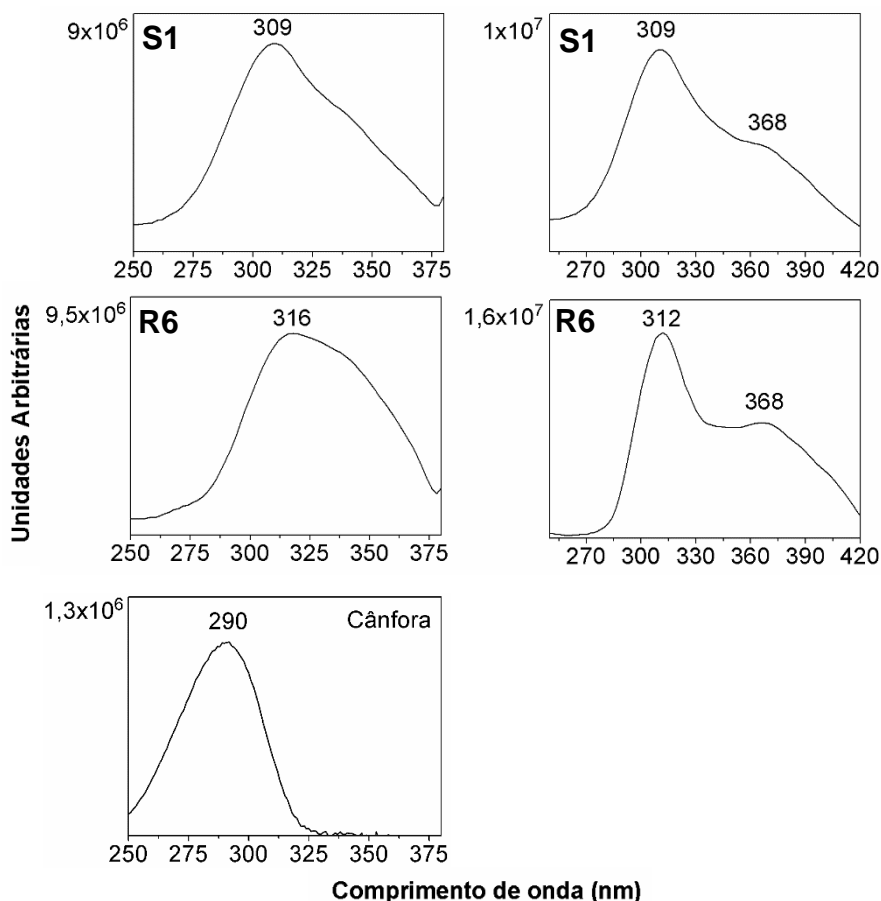


Figura 2.13. Espectros de excitação das amostras S1 e R6, $\lambda_{em} = 400$ nm e 450 nm. Espectro de excitação da cânfora em solução, $\lambda_{em} = 420$ nm.

Os espectros de excitação das amostras S1 e R6 evidenciam bandas intensas entre os 309-316 nm, adquiridos a 400 e a 450 nm, Fig. 18 (os espectros de emissão e excitação encontram-se no Anexo VIII). Estas bandas não estão associadas às bandas observadas na irradiação dos filmes modelo. Isto pode dever-se à presença de cânfora, que apresenta uma banda no espectro de excitação a 290 nm, Fig. 18, ou de outros aditivos, identificados por μ -FTIR e μ -Raman, que dificultam a leitura dos espectros obtidos. No futuro serão estudados filmes de celuloide produzidos em laboratório, tal como realizado por Thérias *et al.* [20] ou Bussiere *et al.* [22], permitindo uma melhor compreensão dos sinais obtidos nos casos em que a cânfora existe na matriz polimérica.

2.3. Óculos em nitrato de celulose (*Caixa Alumínio* (1962), Lourdes Castro)

A partir de 1962, Lourdes Castro realizou uma assemblage chamada de *Caixa Alumínio* (*Óculos*). Esta obra consiste numa caixa onde vários objetos do dia-a-dia, dos quais uns óculos, foram colados e cobertos com uma tinta de alumínio. Quando do diagnóstico do estado de conservação em 2009, os óculos em nitrato de celulose já teriam perdido a camada de tinta de alumínio que reveste toda a obra, como consequência da degradação do polímero que, inclusive, já tinha atacado a tampa de cobre sobre o qual se encontrava, formando nitrato de cobre [45,46]², ver Anexo IX. Os óculos de nitrato de celulose foram integrados nesta tese como estudo de caso por poderem representar um caso extremo degradação, Fig. 19.

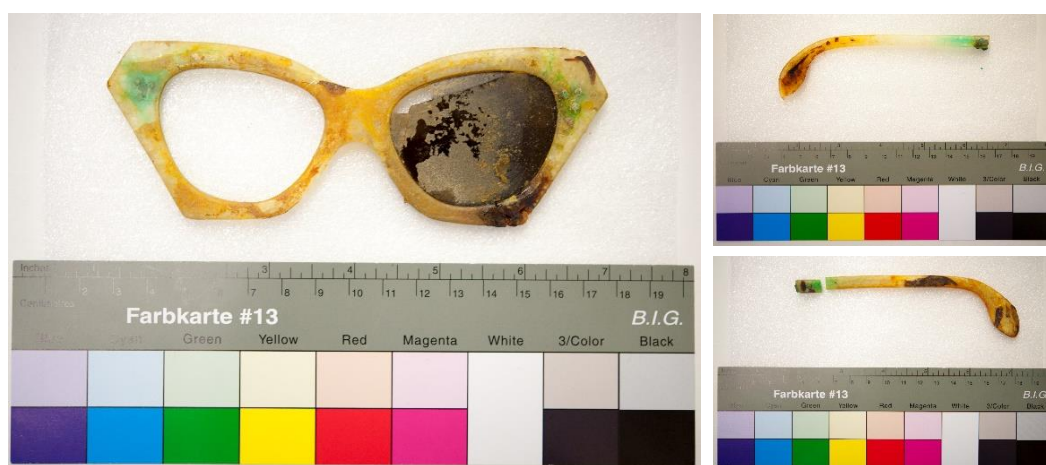


Figura 2.14. Óculos que integraram a obra *Caixa Alumínio* (*Óculos*) (1962), de Lourdes Castro. Este objeto apresenta uma extrema degradação do nitrato de celulose. As hastes encontram-se separadas, apresentando o mesmo estado de conservação.

2.3.1. μ –Espectroscopia de infravermelho

Foram recolhidas μ –amostras de vários pontos da obra e verificou-se que sobre o nitrato de celulose se encontravam vestígios de uma camada de tinta oxidada. Observou-se ainda que o nitrato de celulose à superfície se encontra mais degradado, o que é visível pela menor intensidade relativa das bandas características dos grupos nitrato, Fig. 20A. Observa-se ainda uma menor concentração de cânfora, pela perda da sua contribuição espectral, em relação às amostras em maior profundidade, na região das vibrações νCH e νCH_2 . Surpreendentemente, nos estratos mais internos, observou-se um espectro do nitrato de celulose em bom estado de conservação, Fig. 20B. Estes espectros apresentam as bandas características do nitrato de celulose e a contribuição da cânfora nas regiões dos carbonilos e nas vibrações νCH e νCH_2 .

² Os óculos existentes na obra são agora uma réplica em resina epóxi dos originais, tendo os óculos originais permanecido no Departamento de Conservação e Restauro para investigação [45,46].

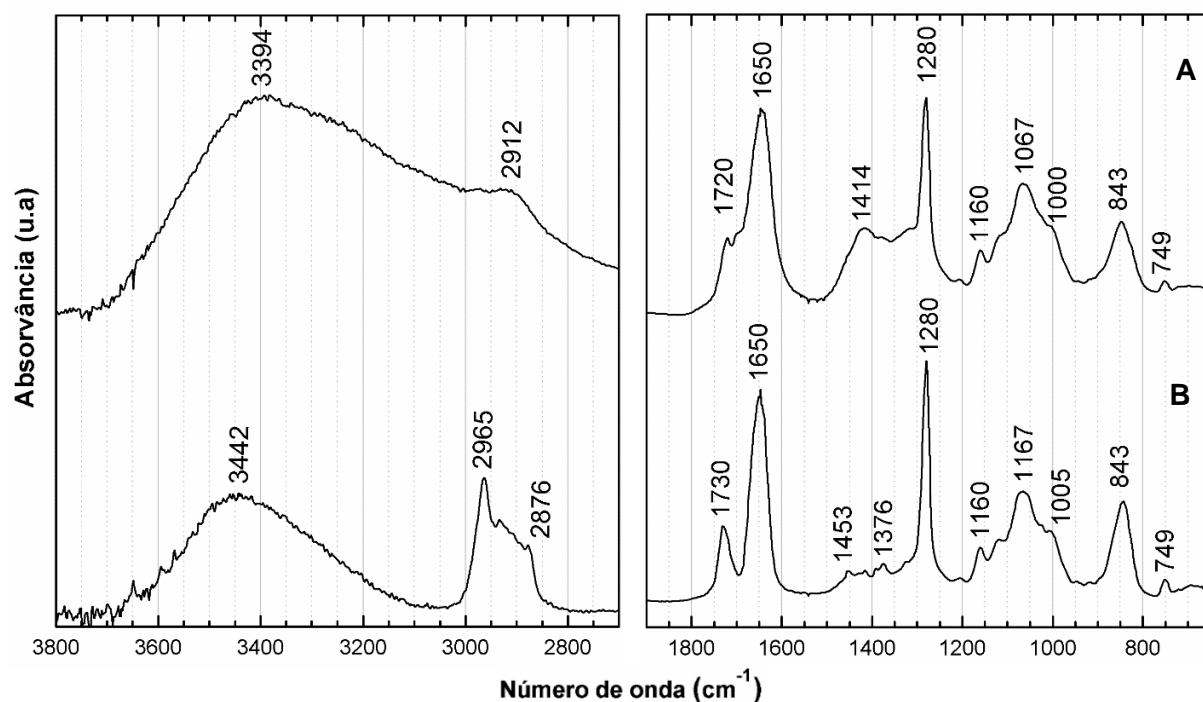


Figura 2.15. Espectro de infravermelho representativo da superfície (A) e dos estratos mais profundos (B).

2.3.2. μ -Espectroscopia Raman

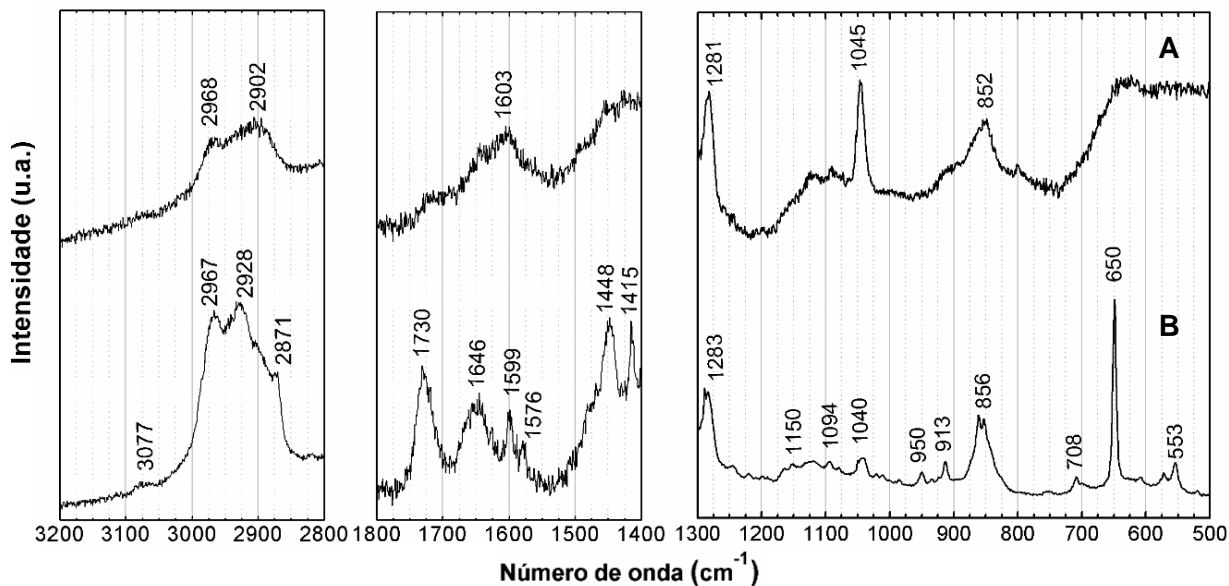


Figura 2.16. Espectro de Raman representativo da superfície. Espectro de Raman representativo de estratos mais profundos. Estas análises foram realizadas sobre as células de diamante utilizadas no μ -FTIR e por essa razão foi cortado o pico a 1332 cm^{-1} .

Os espectros Raman confirmam os resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho. Na amostra superficial, o pico observado a 1045 cm^{-1} confirma a presença de nitratos, Fig. 21A, que também têm influência nas alterações espectrais observadas no μ -FTIR, Fig. 20.

Como observado no caso de estudo anterior, a espectroscopia Raman permitiu identificar a presença de um aditivo da família dos ftalatos, pela presença das bandas a 3077, 1599, 1576 e 1040 cm^{-1} .

A presença de elementos metálicos, como o cobre, em contacto com o nitrato de celulose à superfície, são a principal razão pela degradação observada. Estes elementos aceleraram a degradação do polímero, mas até que ponto não protegeram as camadas subjacentes, reagindo preferencialmente com radicais e com o ácido nítrico? Ou terá esta decapagem do nitrato de celulose terminado apenas quando se esgotaram os iões metálicos? Seria interessante no futuro fazer uma estratigrafia total do objeto de forma a responder a estas perguntas e perceber a validade da teoria proposta por Shashoua [4]. Esta autora propõe que a fissuração observada nos materiais degradados é resultante da sublimação da cânfora (20°C), ocorrendo uma difusão da água para o interior que conduz a reações de hidrólise e libertação de ácido nítrico. Uma análise das várias camadas por microespectrofluorimetria também poderá ser muito interessante, devido aos seus limites de deteção. Assim poderá ser possível perceber se existe um gradiente de degradação do interior para o exterior ou vice-versa.

2.4. Tinta nitrocelulósica das *Pequenas Esculturas* (1975), de Ângelo de Sousa

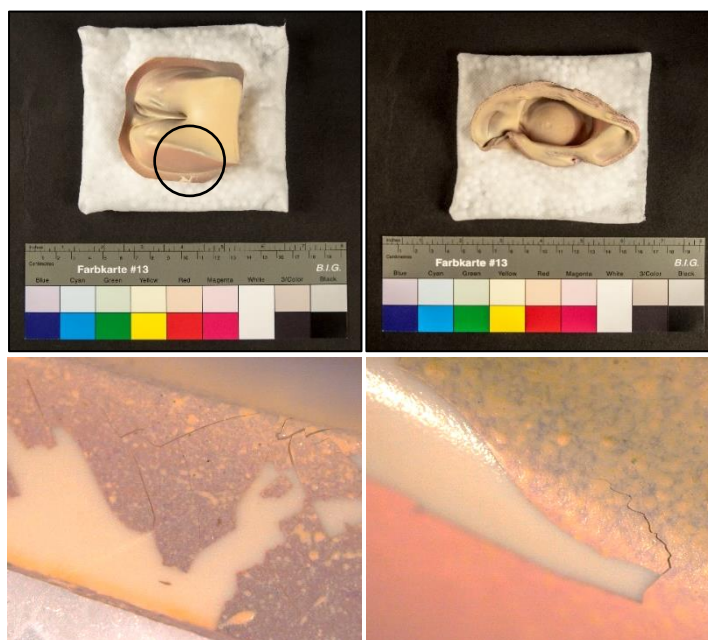


Figura 2.17. Em cima, fotografias das esculturas AS/pe01(esquerda) e AS/pe06 (direita). Em baixo, destacamento ativo da camada pictórica observado na escultura AS/pe01.

O nitrato de celulose marcou um momento histórico ao potenciar a entrada da grande indústria na produção em massa de tintas sintéticas [47]. Foi a DuPont, empresa de explosivos nos séc. XIX, uma das pioneiras, lançando, em 1923, a primeira tinta nitrocelulósica, denominada

por Duco. Esta tinta foi utilizada por artistas como Jackson Pollock, David Alfaro Siqueiros, Richard Hamilton ou Ralph Hotere [47,48]

Ângelo de Sousa, artista experimentalista, recorreu a este tipo de tintas nas Pequenas Esculturas [49], Anexo X. Numa delas observa-se um destacamento ativo da camada pictórica, Fig. 22. Este é um caso alarmante, já que a camada pictórica parece não ter adesão com o substrato, estando rígida e quebradiça. Existe um risco elevado desta camada se destacar gradualmente ou de se quebrar no caso de existir algum impacto durante manuseamento, sendo importante determinar quais razões envolvidas neste destacamento.

Sendo um sistema mais complexo, este caso de estudo será uma primeira sondagem para testar o μ -FTIR e o μ -Raman, de forma a perceber que informações nos podem fornecer.

2.4.1. Espectroscopia de infravermelho

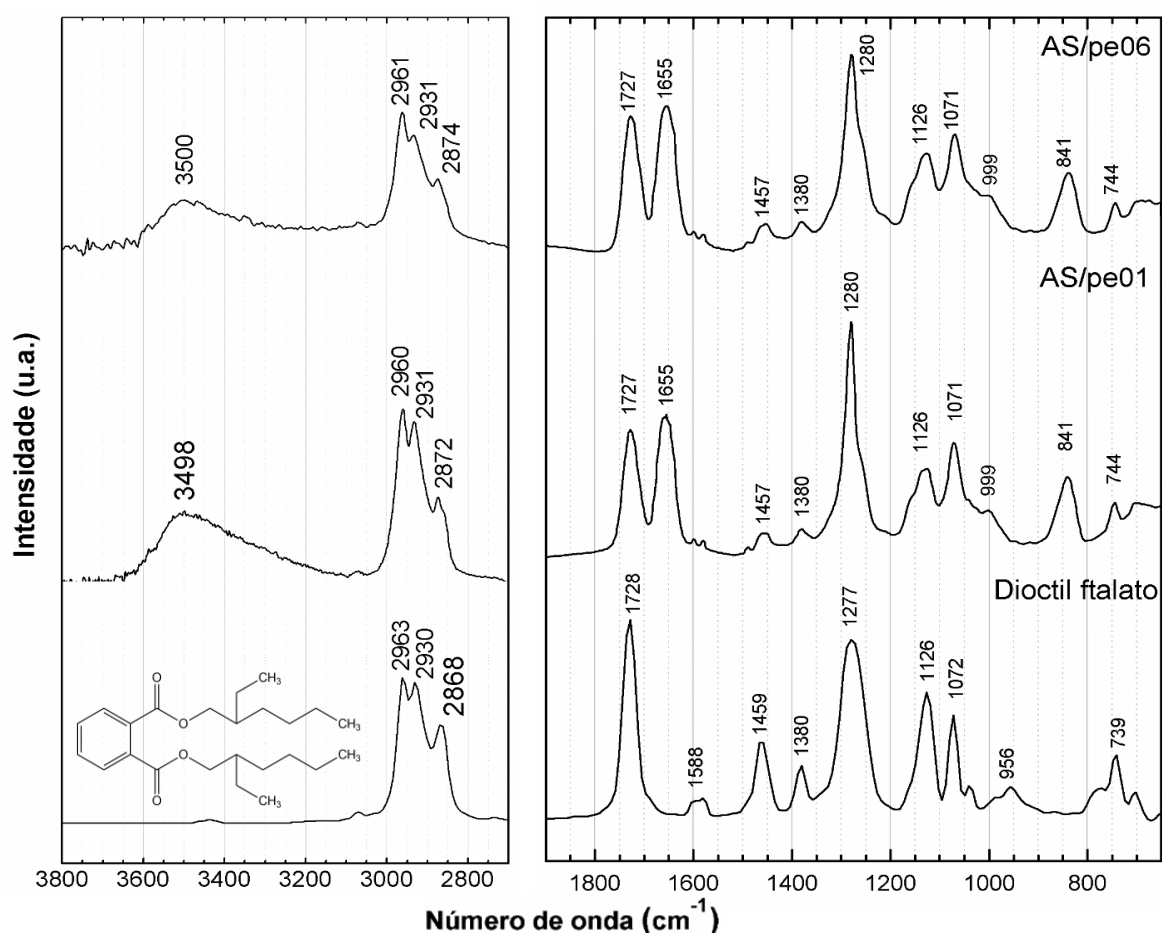


Figura 2.18. Espectros Raman do aditivo dioctil ftalato, da escultura AS/pe01 (destacamento ativo) e da escultura AS/pe06 (bom estado de conservação).

Foram analisadas, por μ -FTIR, duas esculturas em estados de conservação diferentes: a escultura AS/pe01³, que apresenta o destacamento ativo referido acima, e a escultura AS/pe06, que apresenta bom estado de conservação, Fig. 22. O resultado mais interessante

³ As designações atribuídas às esculturas estão de acordo com as realizadas por Raimundo [49].

é verificar que o nitrato de celulose da tinta de ambas as esculturas apresenta espectros semelhantes, sem sinais de degradação. Isto significa que o destacamento não está relacionado com a degradação polímero. As alterações mais marcantes devem-se à presença, em grande concentração, do aditivo dioctil ftalato, Fig. 23.

2.4.2. Espectroscopia Raman

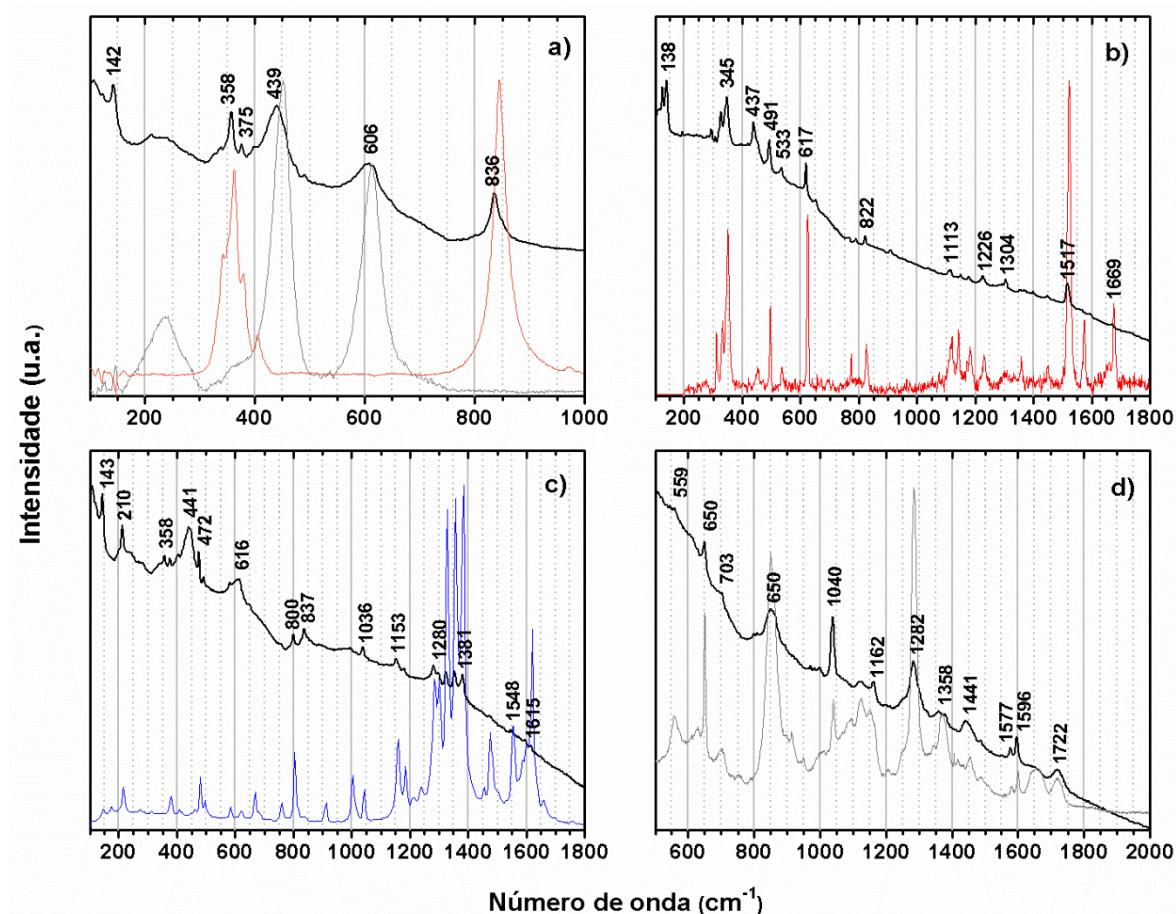


Figura 2.19. Espectros Raman da tinta nitrocelulósica, onde foram identificados: a) branco de titânio (TiO_2 ; 439 cm^{-1} , 606 cm^{-1}) e cromato de chumbo ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$); b) PR 88 c) PB 60 d) o aglutinante nitrato de celulose e aditivos ftalato e cânfora, comparando com o espectro da película cinematográfica R6. Espectros de referência da base de dados da Horiba Jobin Yvon (software Spectra ID).

Foi possível identificar os colorantes presentes na tinta das esculturas, como se pode observar na Fig. 24, complementando com análises por micro fluorescência de raios X dispersiva de energias, ambas as análises realizadas sobre cortes estratigráficos da camada pictórica, Anexo X. A identificação do nitrato de celulose foi apenas possível quando analisada uma camada de tinta transparente, observada na estratigrafia da escultura AS/pe01. Esta camada “preparatória” indica que o artista possuía uma tinta apenas com o aglutinante nitrocelulósico, podendo adicionar os colorantes posteriormente. Para além disso foi possível identificar a banda a 650 cm^{-1} , característica da cânfora. A existência deste plastificante poderá estar associada ao aumento de rigidez da tinta, dado a sua temperatura de sublimação (20°C).

No entanto, os espectros obtidos não permitem observar os seus restantes picos característicos, pela fluorescência apresentada por este estrato.

Assim coloca-se a própria questão sobre a afinidade entre o nitrato de celulose, um polímero polar, e o poliestireno, um polímero apolar. Apesar de se ter concluído que o esqueleto das obras seria composto por poliestireno devido à fragilidade das mesmas nunca se chegou a analisar o material original, tendo-se analisado embalagens de referência na coleção do artista e associado por comparação às *Pequenas Esculturas* [49]. No futuro seria interessante verificar se o processo de moldagem poderá estar associado a uma menor ou maior adesão da camada pictórica, dado a formação de grupos polares na estrutura do poliestireno devido à sua degradação térmica, como observado por Raimundo [49].

3. Conclusões

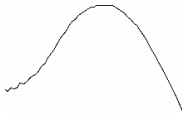





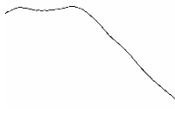

Os mecanismos de fotooxidação do nitrato de celulose, Fig. 3-5 e Fig. 10, evidenciam uma degradação por etapas; uma *fase 1*, caracterizada pela saída dos grupos nitrato, observada tanto através da espectroscopia de infravermelho como de UV-VIS, nos filmes de nitrato de celulose irradiados a $\lambda_{irr} \geq 280$ nm; uma *fase 2*, onde ocorre a formação de hidroperóxidos, resultantes da saída de H^\bullet em C1, e de outros intermediários baseados na função carbonilo; finalmente, uma *fase 3*, marcada pela fotodegradação destes intermediários, que acarreta a cisão de cadeias e do anel de piranose. Esta conduzirá a uma perda das propriedades mecânicas originais e, numa fase mais avançada, ao colapso do material.

A fluorimetria no UV-VIS permitiu seguir com sucesso esta evolução em etapas, como ilustrado na Tabela 4. De notar que para a *fase 3*, a espectrofluorimetria no UV-VIS, devido à sua maior seletividade, acompanhou a degradação ao contrário da espectroscopia de UV-VIS. Ainda não nos foi possível atribuir estruturas às bandas representadas na Fig. 12, porém foi realizada uma correlação com a espectroscopia de infravermelho, associando os espectros de excitação à % de perda de grupos nitrato e, consequentemente, a diferentes níveis de degradação.

Com este trabalho, mostrou-se assim a potencialidade da espectrofluorimetria no UV-VIS. Futuramente, será desenvolvida uma experiência que permita discutir as estruturas que representam os máximos observados. A caracterização destes intermediários era um dos nossos objetivos, para o qual tínhamos selecionado a microscopia Raman; porém, para já, não foi possível a sua caracterização com esta técnica. Por outro lado, esta técnica detetou a presença de ácido nítrico, nos tempos de irradiação finais, através do pico a 1046 cm^{-1} . Estes resultados promissores levaram-nos a comparar os resultados com três objetos de estudo com diversas tipologias, i) películas cinematográficas, pertencentes a uma lata de alumínio do ANIM, rotulada como pertencendo ao filme *Man are that way* (1939); ii) uma peça do

quotidiano (óculos possivelmente dos anos 60) que integrou a obra da artista Lourdes de Castro, *Caixa de Alumínio (Óculos)* (1962); iii) Tinta nitrocelulósica utilizada por Ângelo de Sousa na obra *Pequenas Esculturas* (1975).

Tabela 3.1. Relação dos tempos de irradiação dos filmes de nitrato de celulose com o grau de degradação, com a evolução observada na fluorimetria e com a perda de grupos nitrato e raios de intensidade 1282:1160 cm^{-1} observados na espectroscopia de infravermelho.

Tempo de Irradiação/ Degradação	Fluorimetria			FTIR	
	λ_{em}			% ONO_2	$\frac{\nu_s \text{NO}_2_{1282 \text{ cm}^{-1}}}{\nu \text{COC}_{1160 \text{ cm}^{-1}}}$
	400 nm	450 nm	480 nm		
t0		-	-	100 %	4,60
20 horas/ pouco degradado			-	87 %	4,27
50 horas/ degradado			-	54 %	2,98
135 horas/ muito degradado				16%	0,96

% ONO_2 calculados a partir das absorvâncias no infravermelho em relação ao tempo zero

Os diferentes casos de estudo revelaram uma estabilidade química do nitrato de celulose, o que foi ainda mais surpreendente no caso ii), já que os óculos apresentam os sinais de uma degradação muito avançada. Será que degradação do nitrato de celulose cessou quando os íons metálicos se esgotaram? Coloca-se assim em questão a reatividade dos radicais formados em sistemas em que só existe nitrato de celulose/celuloide. Outras perguntas se podem fazer em relação aos restantes casos de estudo. A espectrofluorimetria no UV-VIS poderá fornecer novas informações sobre estes sistemas e esclarecer algumas destas questões.

Nesta fase não foi possível correlacionar a fluorescência dos filmes irradiados com as películas cinematográficas. No futuro, para a optimização da espectrofluorimetria no UV-VIS como uma ferramenta de diagnóstico da degradação do nitrato de celulose, será de testar o uso desta técnica acoplada a fibra-ótica e a microscópio (microespectrofluorimetria). A microespectrofluorimetria permitirá adquirir espectros com elevada resolução espacial, permitindo ultrapassar o problema da presença de impurezas, aditivos como a cânfora, ftalatos ou outros.

4. Referências

- [1] A. Gilbert, J. Baggot (1991), *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Science
- [2] J.L. Ferreira (2011), *Liaisons Dangereuses, Conservation of Modern and Contemporary Art: a study of the synthetic binding media in Portugal*, Tese de doutoramento em Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa
- [3] N.S. Allen, M. Edge (1993), *Fundamentals in Polymer Degradation and Stability*, Elsevier Applied Science
- [4] Y. Shashoua (2008), *Conservation of plastics: Materials Science, degradation and preservation*, Butterworth Heinemann
- [5] J. Lemaire, J.L. Gardette, J. Lacoste, P. Delprat, D. Valillant (1996), *Mechanisms of Photooxidation of Polyolefins: Prediction of Lifetime in Weathering Conditions*, *Advances in Chemistry*, Vol. 249, pp.557-598
- [6] N.J. Turro (1991), *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Califórnia
- [7] A. Rivaton, J.L. Gardette, B. Mailhot, S. Thérias (2005), *Basic Aspects of Polymer Degradation*, *Macromolecular Symposium*, Vol. 225, pp. 129-146
- [8] P.C. Painter, M.M. Coleman (2008), *Essentials of Polymer Science and Engineering*, DEStech Publications
- [9] L. Willet, M. Newnham, P. Nel (2015), *Preliminary testing of tea leaves as alternative adsorbants for preserving early cellulosic motion picture film*, *AICMM Bulletin*, Vol. 36, No.2, pp. 97-104
- [10] M. R. Derrick, D. C. Stulik, J. M. Landry (1999), *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute
- [11] M. L. Wolfrom, J. H. Frazer, L. P. Kuhn, E. E. Dickey, S. M. Olin, D. O. Hoffman, R. S. Bower, A. Chaney, E. Carpenter, P. McWain (1955), *The Controlled Thermal Decomposition of Cellulose Nitrate I*, *Journal of the American Chemistry Society*, Vol. 77, No. 24, pp. 6573-6580
- [12] I. Dauerman, T. A. Tajima (1968), *Thermal decomposition and combustion of nitrocellulose*, *AIAA Journal*, Vol. 6, No. 8, pp. 1468-1473
- [13] N. Einsenreich, A. Pfeil (1983), *Non-linear least-squares fit of non-isothermal thermoanalytical curves. Reinvestigation of the kinetics of the autocatalytic decomposition of nitrated cellulose*, *Thermochimica Acta*, Vol. 61, pp. 13-21
- [14] J.J. Jutier, Y. Harrison, S. Premont, R. E. Prud'homme (1987), *A nonisothermal fourier transform infrared degradation study of nitrocelluloses derived from wood and cotton*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33, pp. 1359-1375
- [15] T. B. Brill, P. E. Gongwer (1997), *Thermal decomposition of energetic materials 69. analysis of the kinetics of nitrocellulose at 50 °C - 500 °C*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 22, pp. 38-44
- [16] J. Rychlý, A. Lattuat-Derieux, L. Matisová-Rychlá, K. Csomorová, I. Janigová, B. Lavédrine (2011), *Degradation of aged nitrocellulose investigated by thermal analysis and chemiluminescence*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 107, No. 3, pp 1267–1276
- [17] A. Quye, D. Littlejohn, R. A. Pethrick, R. A. Steward (2011), *Accelerated ageing to study the degradation of cellulose nitrate museum artefacts*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96, pp. 1934-1939
- [18] N.S. Hon, T.G. Gui (1986), *Photodegradation of Cellulose Nitrate*, *Polymer Photochemistry*, Vol.7, pp. 299-310
- [19] C. Selwitz (1988), *Cellulose Nitrate in Conservation*, The Getty Conservation Institute

- [20] S. Thérias, P-O. Bussière, M. Gardette, J.L. Gardette, A. Lattieux-Derieux, B. Lavédrine, Q.K. Tran, G. Barabant, N. Balcar, A. Colombini (2012), *Altération des objets en celluloïd dans les collections: étude des mécanismes de vieillissement*, Actes du colloque Sciences des matériaux du patrimoine culturel, pp. 68-73
- [21] S. Berthumeyrie, S. Collin, P-O. Bussière. S. Thérias (2014), *Photooxidation of Cellulose Nitrate: Further insights into degradation*, Journal of Hazardous Materials, Vol 272, pp 137-147
- [22] P-O. Bussiere, J.L. Gardette, S. Therias (2014), *Photodegradation of celluloid used in museum artefacts*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 107, pp. 246-254
- [23] P. Z. Adelstein, C. L. Graham, L. E. West (1970), *Preservation of Motion-Picture Color Films Having Permanent Value*, Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers, Vol. 79 (11), pp. 1011-1018
- [24] Y. Shashoua, K.B. Pedersen, O. Béringuer (2008), *Physical Effects of Cold Storage on Cellulose Nitrate Negatives*, 15th Triennial Conference, New Delhi: 22-26 September 2008: Preprints, Volume 2, pp. 702-708
- [25] M. Edge, N.S. Allen, M. Hayes, P.N.K. Riley, C.V. Horie, J.L. Gardette (1990), *Mechanisms of Deterioration in Cellulose Nitrate Base Archival Cinematograph Film*, European Polymer Journal, Vol. 26, No. 6, pp. 623-630
- [26] D. Fromageot, N. Pichon, O. Peyron, J. Lemaire (2006), *Thermal yellowing sensitised by pre-photo-oxidation of non-deacidified paper*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 96, pp. 347-357
- [27] S. Watanabe, J. Hayashi, K. Iriai (1968), *A Study of Cellulose Trinitrate Structure*, Journal of Polymer Science: Part C, No. 23, pp. 809-823
- [28] V.I. Kovalenko, R.M. Mukhamadeeva, L.N. Maklakova, N.G. Gustova (1994), *Interpretation of the IR spectrum and structure of cellulose nitrate*, Journal of Structural Chemistry, Vol. 34, No. 4, pp. 59-66
- [29] A. F. Dawoud, A. Marawan (1973), *An infrared study of various nitrated polysaccharides and their structural characterization*, Carbohydrate Research. Vol. 26, pp. 65-70
- [30] R.G. Zhibankov (1966), *Infrared spectra of cellulose and its derivatives*, Springer Science+Business Media, New York
- [31] J. J. Cael, K. H. Gardner, J. L. Koenig, J. Blackwell (1975), *Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates. Paper V. Normal coordinate analysis of cellulose I*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 62, pp. 1145-1153
- [32] D.S. Moore, S.D. McGrane (2003), *Comparative infrared and Raman spectroscopy of energetic polymers*, Journal of Molecular Structure, Vol. 661-662, pp. 561-566
- [33] C. Paris, C. Coupry (2005), *Fourier transform Raman spectroscopic study of the first cellulose-based artificial materials in heritage*, Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 36, pp. 77-82
- [34] O. Madden, K. C. Cobb, A. M. Spencer (2014), *Raman spectroscopic characterization of laminated glass and transparent sheet plastics to amplify a history of early aviation 'glass'*, Journal of Raman Spectroscopy, Vol.45, pp. 1215-1224
- [35] L. J. Bellamy, R. J. Pace (1963), *Hydrogen bonding in carboxylic acids-I. Oxalic acids*, Spectrochimica Acta, Vol. 19, pp. 435-444
- [36] A. Ruas, P. Pochon, J-P. Simonin, P. Moisy (2010), *Nitric acid: modeling osmotic coefficients and acid-base dissociation using the BIMSA theory*, Dalton Transactions, Vol. 39, pp. 10148-10153
- [37] N. Minogue, E. Riordan, J.R. Sodeau (2003), *Raman Spectroscopy as a Probe of Low-Temperature Ionic Speciation in Nitric and Sulfuric Acid Stratospheric Mimic Systems*, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 107, pp. 4436-4444

- [38] K. Shimahara, T. Takahashi (1970), *An infrared spectrophotometric study on the interconversion and hydrolysis of d-glucono-γ-and-δ-lactone in deuterium oxide*, *Biochimica et Biophysica Acta*, Vol. 201, pp. 410-415
- [39] N.S. Allen, J.F. McKellar (1978), *Luminescence and Photooxidation of Light-Sensitive Commercial Polyolefins*, em D. Allara e W. Hawkins, *Stabilization and Degradation of Polymers*, *Advances in Chemistry*; American Chemical Society, pp. 68-77
- [40] N.S. Allen, J.F. McKellar, D. Wilson (1977), *Luminescence and degradation of nylon polymers: Part I: Photo-oxidation processes involving phosphorescent species*, *Journal of Photochemistry*, Vol. 6, pp. 337-348
- [41] D. J. Daferera, P.A. Tarantilis, M. G. Polissiou (2002), *Characterization of Essential Oils from Lamiaceae Species by Fourier Transform Raman Spectroscopy*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, Vol. 50, pp. 5503-5507
- [42] H. Schulz, G. Ozkan, M. Baranska, H. Kruger, M. Ozcan (2005), *Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy*, *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 39, pp. 249–256
- [43] J. Omar, A. Sarmiento, M. Olivares, I. Alonso, N. Etxebarria (2011), *Quantitative analysis of essential oils from rosemary in virgin olive oil using Raman spectroscopy and chemometrics*, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 43, pp. 1151-1156
- [44] T. Nørbygaard, R. W. Berg (2004), *Analysis of Phthalate Ester Content in Poly (vinyl chloride) Plastics by Means of Fourier Transform Raman Spectroscopy*, *Applied Spectroscopy*, Vol. 58, No. 4, pp. 410-413
- [45] S.S. Babo (2009), *Estudo, conservação e restauro de Caixa de Alumínio (Lagostins) e Caixa de Alumínio (Óculos) de Lourdes de Castro*, Tese de Mestrado em Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa
- [46] S. Babo, E. S. Fragoso, R. J. C. Silva, I. Corte-Real, M. J. Melo (2011), *A Pandora's Box? The Aluminium Boxes of Lourdes Castro and the conservation of contemporary art*, *ICOM-CC 16th Triennial Meeting*, pp. 1-8
- [47] H. Standeven (2003), *The historical and technical development of gloss housepaints, with reference to their use by twentieth-century artists*, Tese de Doutoramento em Filosofia, Royal College of Art/Victoria and Albert Museum
- [48] L. Gutierrez (2009), *The painting materials and techniques of Ralph Hotere's black nitrocellulose lacquer works 1967 to 1977*, *Journal of the Institute of Conservation*, Vol. 32, No. 2, pp. 181-204
- [49] M. A. G. Raimundo (2016), *Preservação de Escultura em Poliestireno Cristal: A modelagem a quente nas "Pequenas Esculturas" (1975) de Ângelo de Sousa, um caso de estudo*, Tese de Mestrado em Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa

ANEXOS

ANEXO I - MECANISMO COMPLETO DE DEGRADAÇÃO DO NITRATO DE CELULOSE

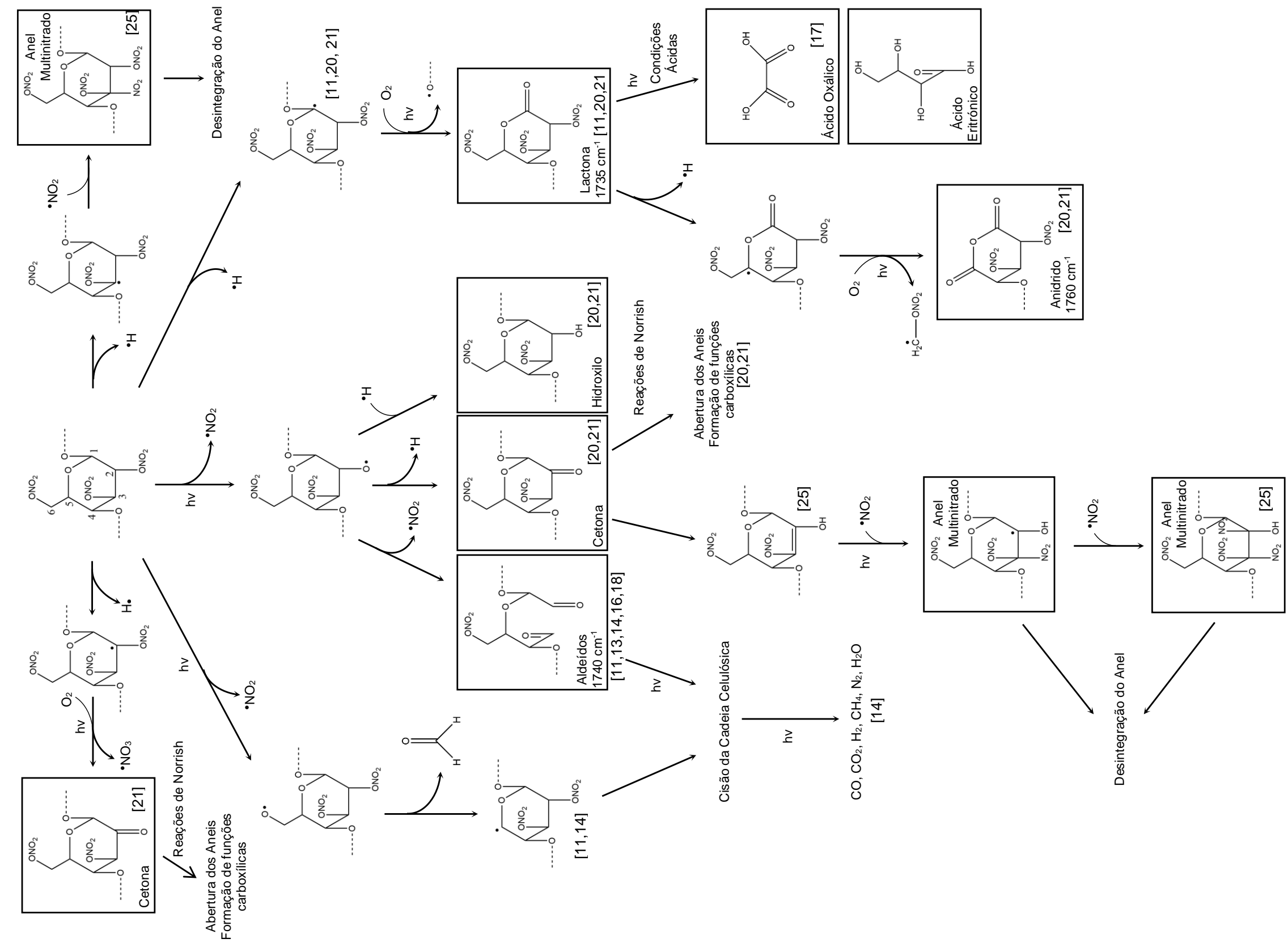


Fig.I.1.1. Compilação dos mecanismos de degradação propostos do nitrato de celulose.

ANEXO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Materiais

II.1.1. Filmes modelo de nitrato de celulose.

Os vários filmes produzidos foram preparados a partir de membranas de filtração (Hybond™ ECL™, GE Healthcare) utilizadas em biologia para realizar separações. Estas membranas são constituídas por 100 % nitrato de celulose, com um grau de substituição de 2,2 grupos nitro por unidade glucopiranosídica [20,21]. Os vários filmes foram produzidos a partir uma solução de 1,85 % (w/v) nitrato de celulose em metanol (para gradiente HPLC), preparada à temperatura ambiente (25 °C), tendo o polímero dissolvido totalmente, resultando numa solução transparente. De forma a analisar o polímero por FTIR, foram produzidos filmes sobre janelas de NaCl. A solução foi aplicada de forma homogénea, com uma pipeta de pasteur, sobre a superfície da janela. A evaporação do solvente foi acelerada, utilizando um aquecedor. De forma a analisar o polímero por espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis e espectrofluorimetria, no UV-VIS foram produzidos filmes sobre quartzo. A solução foi colocada até preencher a superfície da lâmina de quartzo na totalidade. As lâminas foram colocadas no interior de um exsiccador, com sílica-gel, e o solvente evaporou durante a noite (12 horas). O resultado foi um filme bem aderido ao suporte, transparente e com uma espessura muito fina ($< 1 \mu\text{m}$).

II.2.1. Cânfora

Uma solução de 10 ml, com concentração 0.1 M, de uma mistura racémica de cânfora (Fragon, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) foi preparada utilizando etanol (para gradiente HPLC) como solvente, obtendo-se uma solução transparente.

II.2. Envelhecimento Acelerado

O envelhecimento dos filmes modelo foi realizado num aparelho de irradiação, o CO.FO.ME.GRA (Solarbox 3000e), equipado com uma lâmpada de arco de Xénon, um filtro outdoor $\geq 280 \text{ nm}$, com uma irradiância constante de 800 W/m^2 e uma temperatura do corpo negro de 100°C (temperatura real dentro da câmara variou entre os 55°C e os 60°C). Os filmes sobre as janelas de NaCl foram irradiados num total de 270 horas (681 MJ/m^2) e os filmes sobre lâminas de quartzo num total de 225 horas (547 MJ/m^2). As amostras foram recolhidas para análise nos seguintes tempos de irradiação (horas): 5, 10, 15, 20, 35, 50, 65, 130, 145, 210, 225, 240 e 270.

II.3. Equipamento

II.3.1. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrofotômetro Nicolet Nexus. Os espectros dos filmes modelo sobre NaCl e da mistura racêmica de cânfora sobre KBr foram obtidos em modo transmissão entre os 4000-500 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} , efetuando 64 scans. Os espectros são mostrados sem qualquer manipulação, salvo a remoção da banda de absorção do CO_2 ($\approx 2300\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$)

II.3.1. Micro espectroscopia de infravermelho (μ -FTIR)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrofotômetro Nicolet Nexus, equipado com um microscópio Nicolet Continuum (objectiva 15x) e um detector Mercúrio – Cádmio – Telúrio (MCT) arrefecido por azoto liquido. Foram recolhidas dos casos de estudo utilizando μ -ferramentas Ted Pella e um estéreo microscópio Leica MZ16 (ampliações entre os 7.1x e 115x), equipado com uma câmara digital Leica ICD e um sistema de luz com fibra-ótica Leica KI 1500LCD. Os espectros foram obtidos em modo transmissão entre os 4000-650 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} , efetuando 128 scans. Os espectros são mostrados sem qualquer manipulação, salvo a remoção da banda de absorção do CO_2 ($\approx 2300\text{-}2400 \text{ cm}^{-1}$).

II.3.3. Micro espectroscopia Raman (μ -Raman)

Os espectros Raman foram adquiridos num espectrómetro Labram 300 Jobin Yvon equipado com um laser He-Ne com uma potência de 17 mW, operando a 632,8 nm. O laser foi focado com uma lente Olympus 50x ou 100x. O laser foi utilizado com potência máxima (sem uso de filtros), uma abertura de 200 nm, durante 20-30 ciclos com um tempo de exposição de 20-15 segundos.

II.3.4. Espectroscopia de UV-Vis (UV-VIS)

Os espectros de absorção ultravioleta-visível foram adquiridos num espectrofotômetro Varian-Cary 100 Bio, entre os 200 e os 800 nm. Os filmes sobre quartzo foram colocados num suporte para cuvetes desmontáveis e os espectros foram adquiridos tendo o ar como referência. A espessura dos filmes permitiu obter absorvâncias < 2 . Os espectros da cânfora foram adquiridos com uma referência de metanol (para gradiente HPLC), tendo-se efetuado ajustes na concentração de modo a obter absorvâncias compreendidas entre 0,1 e 0,01.

II.3.5. Espectrofluorimetria no UV-VIS (fluorimetria)

Espectros de excitação e emissão foram adquiridos num espectrofluorímetro Jovin-Yvon/Horiba SPEX Fluorog 3-2.2. As análises foram efetuadas em modo *front-face* (FF), com um ângulo de 22,5°, abertura de 3 mm e sinal corrigido (Sc/Rc), tanto para a excitação como para a emissão. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos utilizando vários comprimentos de onda entre os 250 nm e os 500 nm. Os filmes sobre quartzo foram montados num suporte de cuvetes desmontáveis. As películas cinematográficas foram colocadas no interior da câmara utilizando uma lâmina de quartzo como suporte. Sempre que possível, os espectros de emissão e excitação foram obtidos no mesmo ponto. A solução de cânfora foi analisada em cuvetes de quartzo, em modo *right-angle* (RA) e à temperatura ambiente (20°C).

II.3.6. Micro Fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF)

A fluorescência de raios X das películas cinematográficas foi adquirida num espectrómetro ArtTAX Pro da Bruker, equipado com uma ampola de Molibdénio (Mo), detetor semiconductor Xflash 3001®, refrigerado pelo efeito Peltier, e um braço móvel. Os parâmetros experimentais utilizados foram: tensão de 40 kV, corrente de 300 μ A, tempo de aquisição de 180s e atmosfera de hélio. Uma lâmina de vidro foi colocada debaixo de cada amostra estudada, tendo a análise prévia identificado os seguintes elementos: Si, Ca, K, Fe.

II.3.7. Microscopia Óptica

Os cortes estratigráficos foram observados num microscópio Zeiss Axioplan 2 equipado com iluminação de halogénio HAL100 e iluminação ultravioleta com lâmpada de mercúrio HBO100. As imagens foram registadas com equipamento fotográfico digital Nikon DMX1220F acoplado ao microscópio. A aquisição e tratamento de imagens foi feito com o software ACT-1. Em radiação ultravioleta foram utilizadas o filtro com largura de banda 450-490 nm.

ANEXO III

ATRIBUIÇÕES BANDAS NO INFRAVERMELHO DO NITRATO DE CELULOSE

1.4.1 Atribuição das bandas características dos grupos nitrato

As atribuições das vibrações associadas a estes grupos já foram confirmadas por diversos estudos [4,13,14,17,21,22,27-31]. A banda a 1655 cm^{-1} é atribuída à distensão antissimétrica dos grupos nitrato ($\nu_a\text{NO}_2$). Esta banda pode se composta por duas sub-bandas, a 1662 e a 1646 cm^{-1} , atribuídas, respetivamente, aos grupos nitrato associados aos carbonos C2 e C3 e ao carbono C6 [28]. A banda a 1282 cm^{-1} é característica da distensão simétrica $\nu_s\text{NO}_2$. A banda a 841 cm^{-1} é associada à distensão da ligação O-NO₂ (νNO). As bandas 749 e 691 e 625 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação dos grupos nitrato (δNO_2).

1.4.2 Atribuição das bandas características dos grupos CH e CH₂

A atribuição das bandas características destes dois grupos não é clara. Devido às fortes interações dos grupos CH₂ com os grupos nitrato é difícil separar as vibrações νCH_2 e νCH [30], o que levou a que vários autores interpretassem as bandas a 2965 e a 2915 cm^{-1} de forma diferente.

Segundo Kovalenko *et al.* [28], nessa zona – uma banda de combinação dos grupos nitrato ($\nu_a\text{NO}_2 + \nu_s\text{NO}_2$) e uma ressonância de Ferni resultante da vibração fundamental $\nu_a\text{CH}_2$ e da *overtone* $2\delta\text{CH}_2$ – contribuem para a maior intensidade da banda a 2915 cm^{-1} .

Watanabe *et al.* [27] verificaram a alteração de intensidade de duas bandas a 2965 e a 2853 cm^{-1} alterando o grau de substituição (G.S.) do nitrato de celulose. Ao verificarem que uma banda a 2910 cm^{-1} não variava com o G.S. concluíram que esta banda era característica da vibração νCH e as restantes das vibrações νCH_2 . A banda a 2853 cm^{-1} ($\nu_s\text{CH}_2$) não encontra presente em nitratos de celulose com $\text{G.S.} > 2$ (trinitrato de celulose).

Jutier *et al.* [14] atribuíram duas bandas a 2961 e a 2868 cm^{-1} a $\nu_a\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$, baseando-se nos cálculos da distribuição de potencial de Cael *et al.* [31]. Quye *et al.* [17] seguiu estas atribuições, associando uma banda a 2970 cm^{-1} às vibrações $\nu_s\text{CH}_2$ e uma banda a 2930 cm^{-1} às vibrações νCH .

A banda a 1374 cm^{-1} é característica das vibrações δCH [14,17,21,22,27,28,31], indo Dawoud *et al.* [29] ainda mais longe, afirmando que se trata da deformação da ligação C1-H.

Alguns autores [14,17,27,30,31] atribuem a banda a 1425 cm^{-1} à vibração δCH_2 . Outros [21,22,28] atribuem esta vibração à banda a 1455 cm^{-1} .

Kovalenko *et al.* [28] atribuíram a banda a 1425 cm^{-1} à vibração δOH , ao verificar que esta diminuía com o grau de substituição do polímero.

3.1.3 Atribuição das bandas características da estrutura polisacarídica ($\sim 1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$)

Segundo Zhibankov [30], a interpretação das bandas de absorção nesta região é impossível, devido às fortes interações das vibrações dos vários grupos que absorvem neste intervalo espectral, no entanto propõe uma atribuição, diferente da restante literatura, para a banda observada a 1070 cm^{-1} – vibração νCO das ligações C-ONO_2 .

Berthumeyrie *et al.* [21] e Bussière *et al.* [22] atribuem as bandas entre os 1200 e os 1000 cm^{-1} à estrutura acetal dos polissacarídeos e a banda a 920 cm^{-1} à vibração de deformação do anel piranosídico (δanel).

Kovalenko *et al.* [28] atribuem as bandas a 1208 e 1160 cm^{-1} às ligações glicosídicas. Watanabe *et al.* [27] associam as bandas a 1000 e a 1030 cm^{-1} às vibrações νCO , porém afirmam que a banda a 1000 cm^{-1} poderá corresponder a uma flexão do anel. Em relação às bandas a 947 e 917 cm^{-1} ambos as atribuem a vibrações δCH .

Jutier *et al.* [14] associam as bandas a 1160 , a 1070 , a 940 e a 910 cm^{-1} às ligações glicosídicas e a banda a 1118 cm^{-1} atribuída à flexão do anel. Quye *et al.* [17] atribuem as flexões assimétrica e simétrica do anel às bandas a 1160 e a 1118 cm^{-1} , respetivamente. A banda a 1070 cm^{-1} foi atribuída à ligação glicosídica.

3.1.4. Atribuição das bandas características dos hidroxilos

A banda dos grupos hidroxilo do nitrato de celulose está deslocada em relação à banda dos hidroxilos de outros compostos polissacarídeos. A presença dos grupos nitrato e a menor concentração de grupos OH na estrutura do nitrato de celulose leva a que se formem vários tipos de pontes de hidrogénio, com uma predominância para ligações mais fracas em relação a outros polissacarídeos [14,30]. A banda a 3570 cm^{-1} é atribuída à distensão das pontes de hidrogénio $\text{OH}\dots\text{O}_2\text{NO}$ [28, 30].

ANEXO IV

ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO NITRATO DE CELULOSE

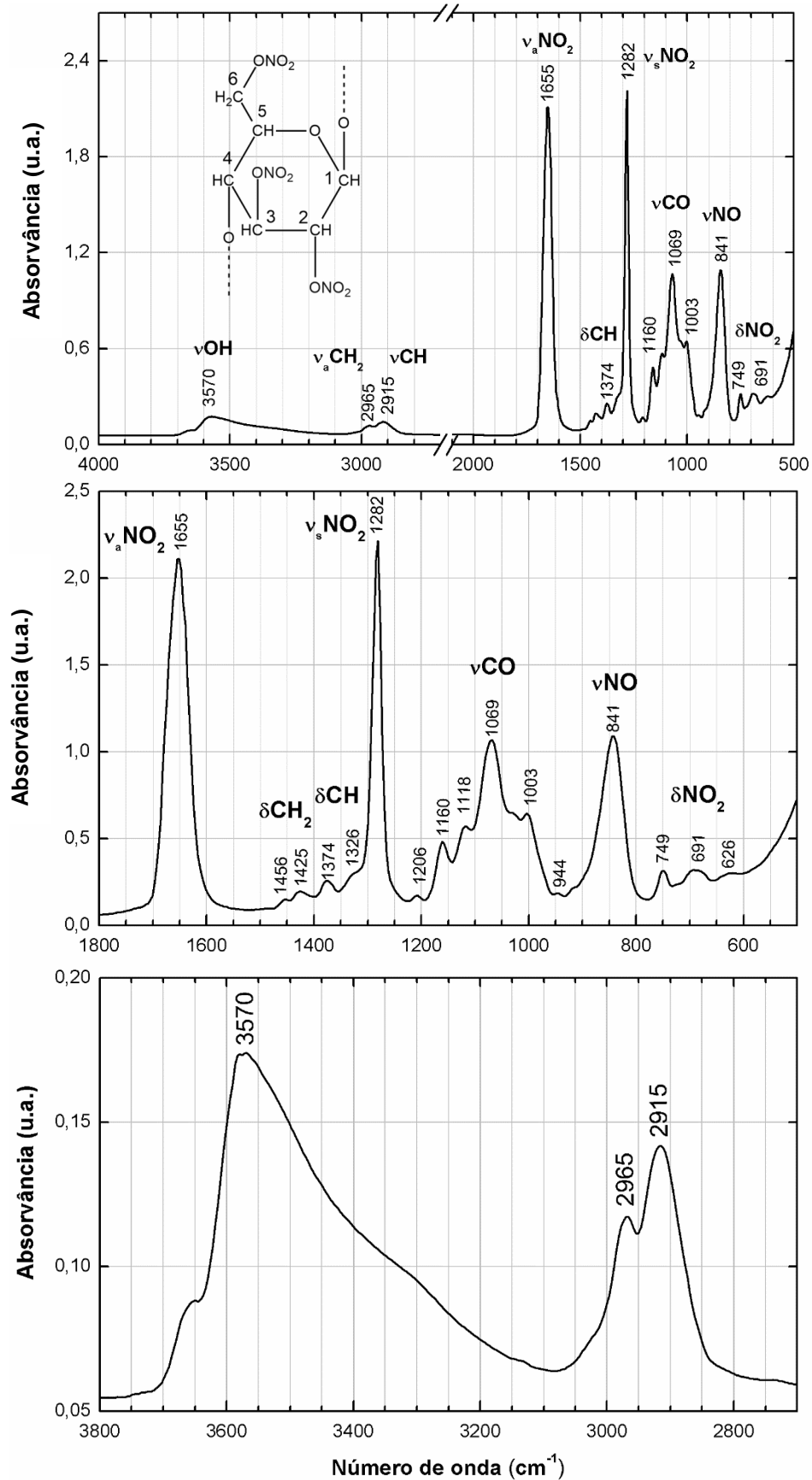


Figura IV.1. Em cima, espectro de infravermelho de um filme modelo de nitrato de celulose, no tempo zero. No centro, região espectral entre os 1800 e os 500 cm^{-1} . Em baixo, região espectral entre os 3800 e os 2700 cm^{-1} .

ANEXO V

IRRADIAÇÃO DO NITRATO DE CELULOSE ESTUDADA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

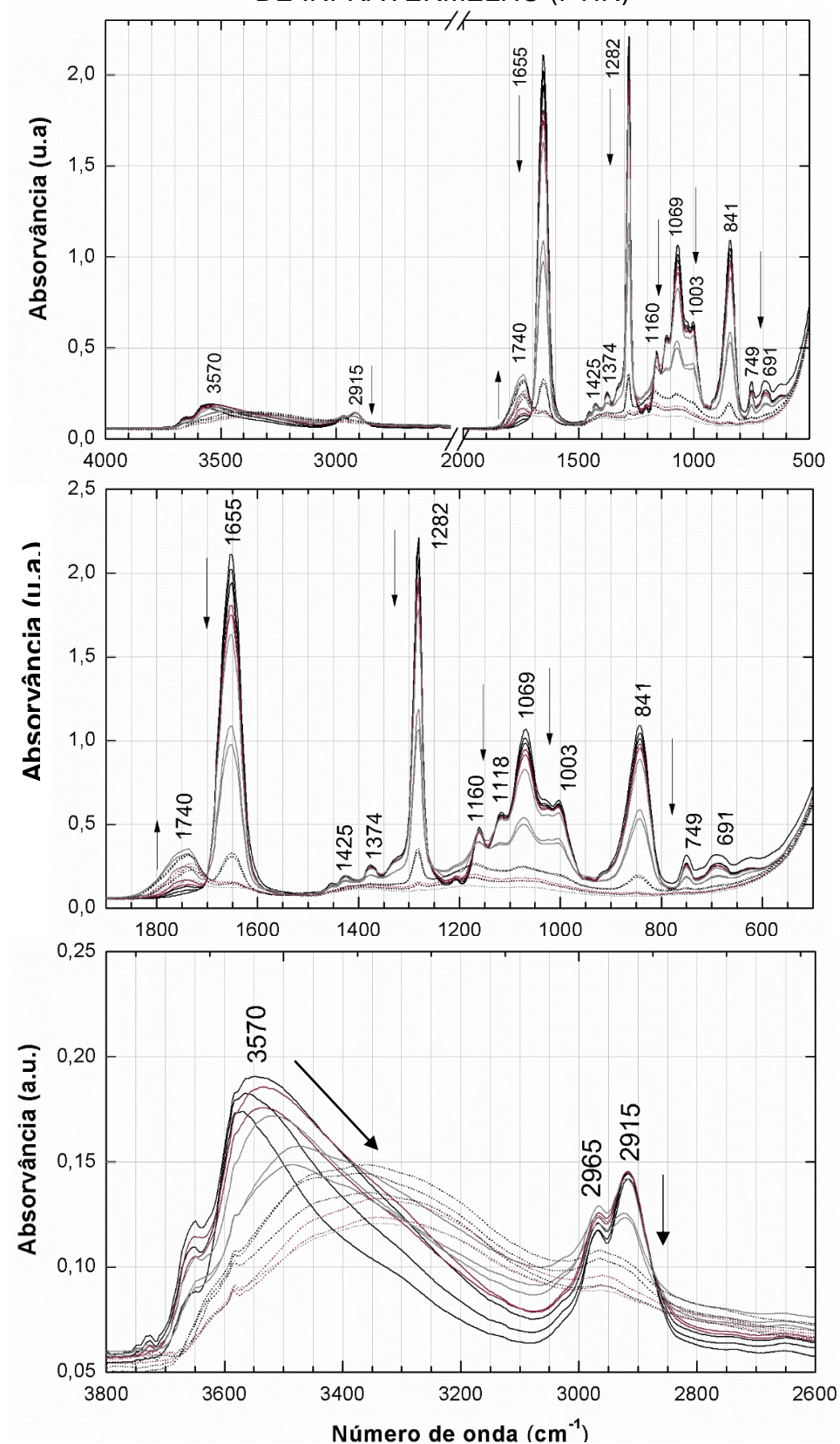


Figura V.1. Em cima, espectros de infravermelho do nitrato de celulose, ao longo da irradiação. No centro, região espectral entre os 1900 e os 500 cm^{-1} . Em baixo, região espectral entre os 3800 e os 2600 cm^{-1} .

ANEXO VI

TABELA DAS ATRIBUIÇÕES VIBRACIONAIS NO RAMAN

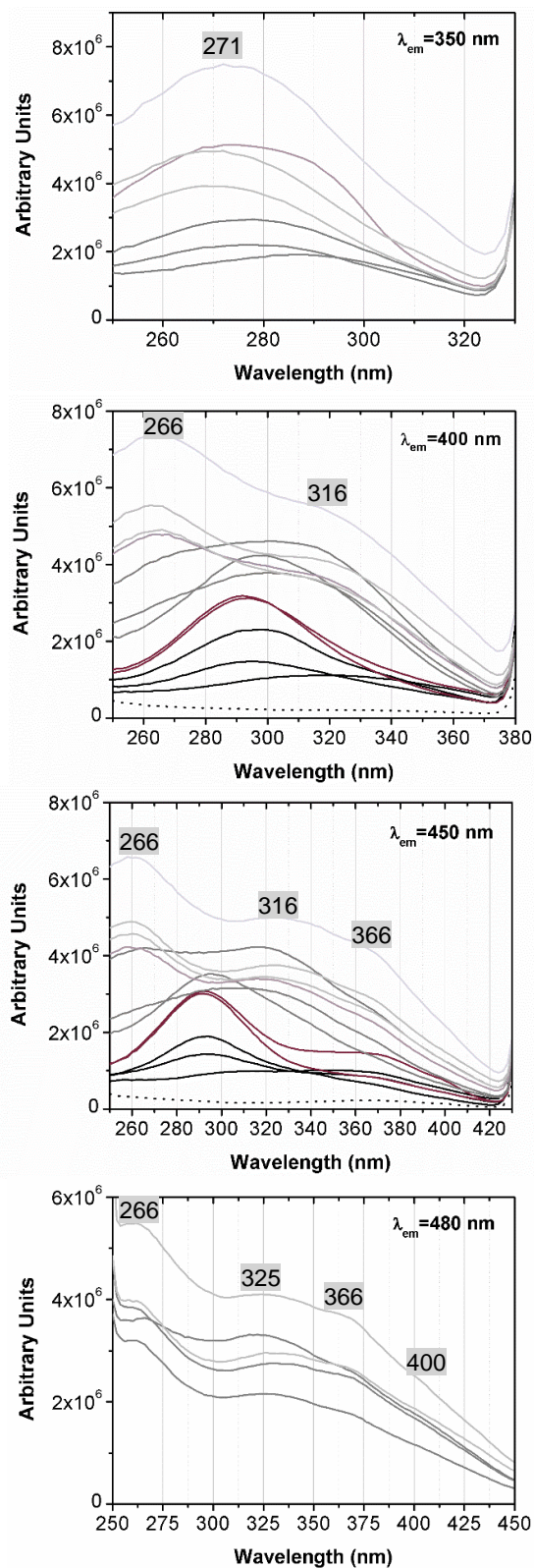
Tabela VI.1. Atribuição dos picos no Raman do nitrato de celulose antes, durante (50h) e após irradiação (225h) e das amostras de películas cinematográficas, de acordo com a literatura consultada [32-34, 36,37,41-44].

Nitrato de Celulose		Amostras Películas Cinema					Possíveis Atribuições
to	50h	225h	S1	R1	R6	R14	[32-34,36,37,41-44]
			556 m	555 m	557 m	555 w	Cânfora
561 m	561 m						Anel
			575 m	573 m			Cânfora (δAnel)
624 m	624 m				628 m	628 w	δNO ₂
		634 w					
			650 s	650 vs	650 s	650 m	Cânfora
694 m	694 m					694 w	δNO ₂
			706 w	709 w	703 m	709 w	Cânfora
		720 vw					δONO
748 w	748 w		753 vw	752 vw	749 vw	747 vw	δNO ₂
853 vs	853 vs	853 s	854 s	854 vs	850 s	851 m	νNO (O-NO ₂)
			898 m	895 sh	898 sh		Cânfora
			913 m	913 m	913 m	913 w	Cânfora
			950 vw	951 w	950 w	948 vw	Cânfora
			989 sh	987 w		985 vw	Cânfora
1000 m	1000 m		1006 m			1001 w	νCO
				1012 w	1013 w		Cânfora
1039 m	1039 m		1022 m	1023 w			νCO
					1040 m		Ftalato (νC-O-C)
		1046 m	1047 m			1044 s	ν _s NO ₃ ⁻
1085 m	1085 m		1094 s	1094 m	1094 m	1092 m	νCO
1125 s	1125 s		1126 s	1126 m	1123 m	1126 m	νCO
1153 sh	1153 m		1153 sh	1152 m	1152 m	1155 m	νCO
					1162 sh	1164 sh	Cânfora
1208 vw	1208 vw		1203 vw	1200 vw	1204 vw	1200 vw	νCO
				1247 w		1247 w	Cânfora
1283 vs	1283 vs	1283 s	1283 vs	1285 vs	1284 vs		ν _s NO2
			1346 sh	1346 w	1345 w	1342 w	Cânfora (δCH)
1374 s	1374 s	1374 m	1374 s	1369 m	1369 m	1370 w	δCH
1422 w	1422 w	1422 w	1414 w	1415 w	1415 w	1415 w	δOH
1455 w	1455 w	1455 w	1454 w	1455 w	1454 w	1453 w	δCH ₂
					1580 w		Ftalato (ν _{aro} C=C)
					1599 w		Ftalato (ν _{aro} C=C)
1655 m	1655 w	1655 w	1652 w	1656 w	1653 w	1653 w	ν _a NO2
	1740- 1768 w	1754 m	1727 vw	1729 w	1722 w	1728 w	νC=O (Ftalato,1725cm ⁻¹ ; Cânfora,1740 cm ⁻¹)
				2874 sh	2875 sh	2874 sh	ν _s CH ₂
2900 s	2900 sh		2903 s	2902 sh	2904 sh	2905 sh	νCH
				2925 s	2918 sh	2925 s	Cânfora
2974 vs	2974 vs	2962 vs	2971 s	2969 s	2969 m	2971 s	ν _a CH
						3077 w	Ftalato (ν _{aro} =CH)

ANEXO VII

IRRADIAÇÃO DO NITRATO DE CELULOSE ESTUDADA POR ESPECTROFLUORIMETRIA NO UV-VIS (FLUORIMETRIA)

Espectros de Excitação



Espectros de Emissão

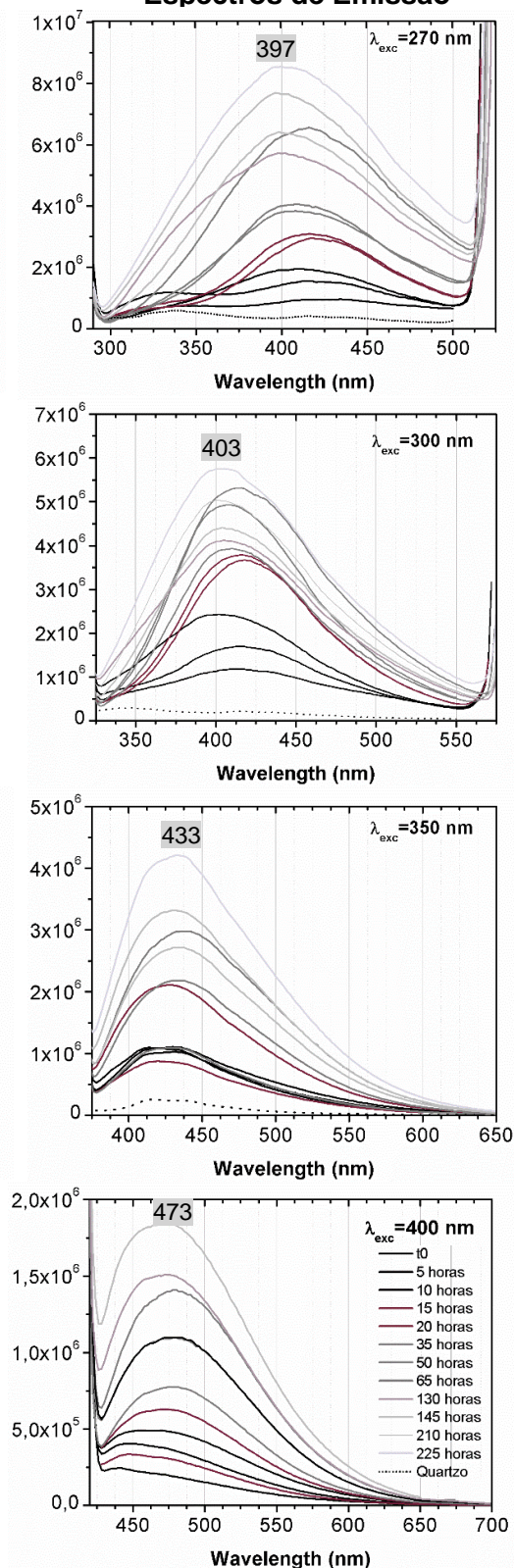


Figura VII.1. Espectros de excitação (λ_{em}) e espectros de emissão (λ_{exc}) dos filmes modelo denitrato de celulose, ao longo das vários tempos de irradiação (t₀ preto → 225h branco).

ANEXO VIII

FLUORESCÊNCIA DAS PELÍCULAS CINEMATOGRAFICAS E DA CÂNFORA

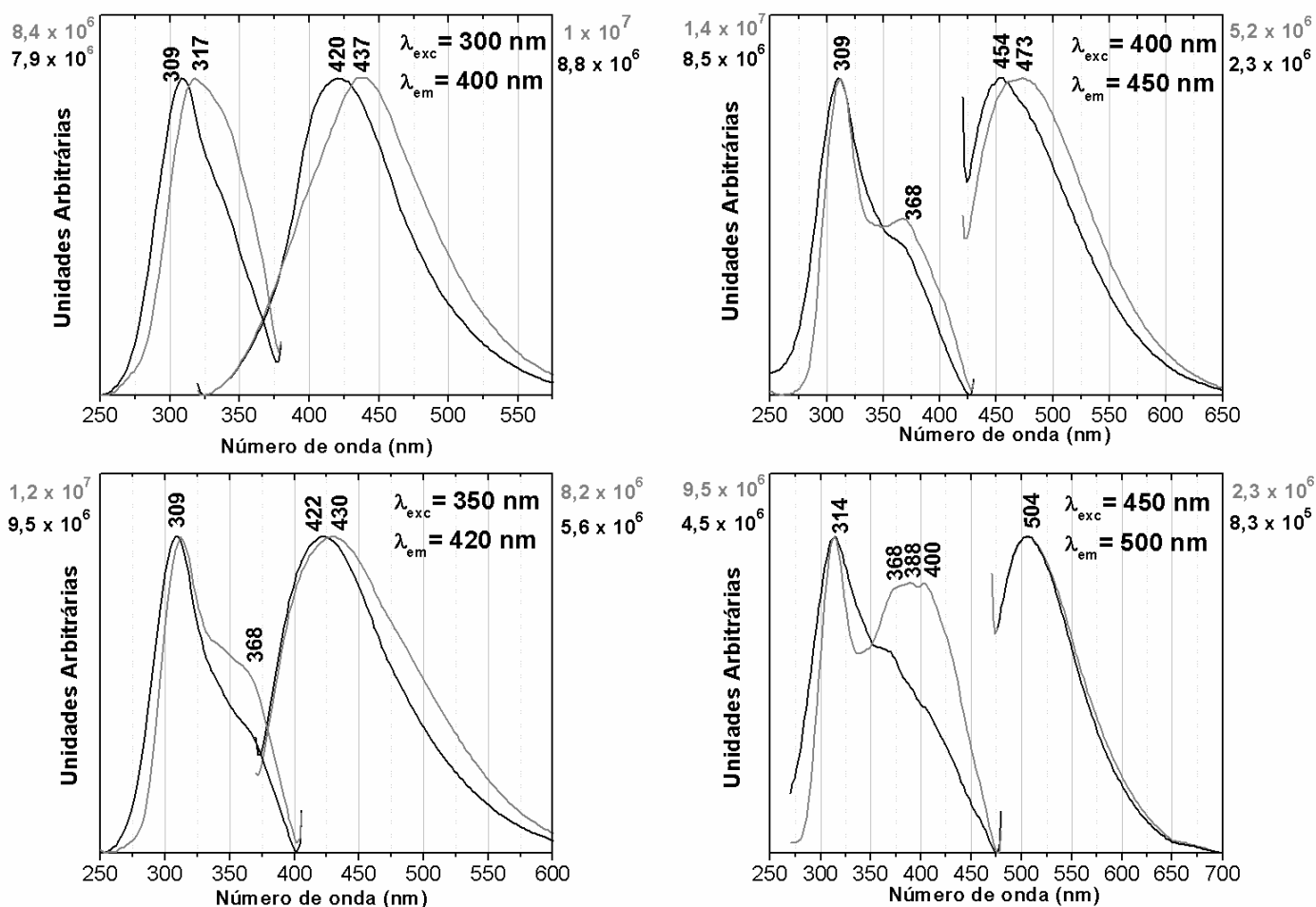


Figura VIII.1. Espectros de emissão e excitação, a diferentes comprimentos de onda de excitação e emissão, das amostras S1 (preto) e R6 (cinzento).

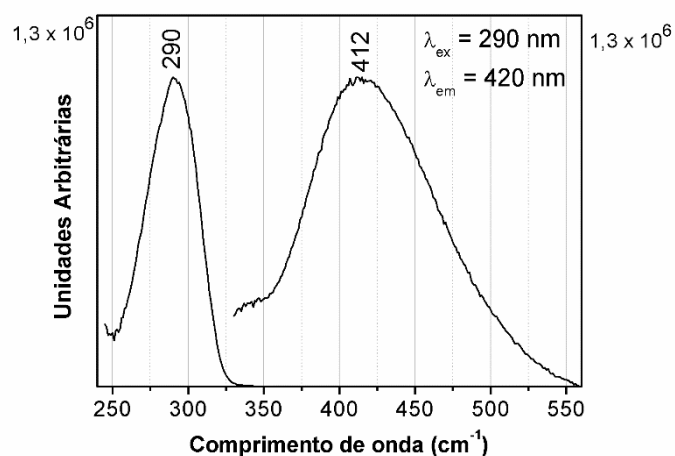


Figura VIII.2. Espectro de excitação ($\lambda_{em}=420 \text{ nm}$) e de emissão ($\lambda_{exc}=290 \text{ nm}$) da cânfora.

ANEXO IX

CAIXA ALUMÍNIO (ÓCULOS) (1962), DE LOURDES CASTRO



Figura IX.1. Fotografias da obra Caixa de Alumínio (Óculos), de Lourdes de Castro, antes da intervenção de 2009, em que era possível observar a degradação induzida dos metais vizinho ao nitrato de celulose. Imagens retiradas de Babo *et al.* [46].



Figura IX.2. Fotografia dos óculos no seu estado de conservação atual, onde se observa o amarelecimento do polímero e a rede de fissuras, assim como uma camada superficial oxidada, formada por produtos de corrosão da tinta ou tintas que os revestiam. Em baixo, uma fotografia com escala.

ANEXO X

PEQUENAS ESCULTURAS (1975), DE ÂNGELO DE SOUSA



Figura X. 1. Esculturas da série Pequenas Esculturas pertencentes à coleção particular do artista. Imagem gentilmente fornecida por Milton Raimundo.

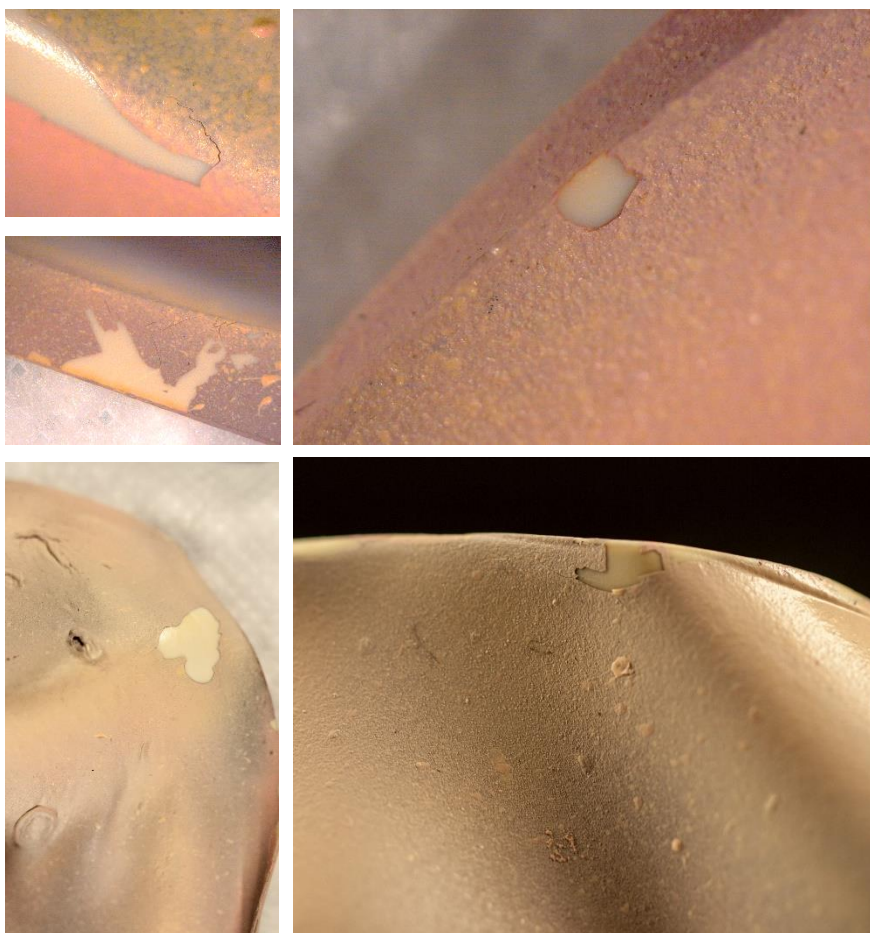


Figura X. 2. Fotografias exemplificativas dos destacamentos encontrados em várias esculturas pintadas, sendo a escultura AS/pe01 o caso mais alarmante.

RESULTADOS μ -EDXRF, PEQUENAS ESCULTURAS (1975)

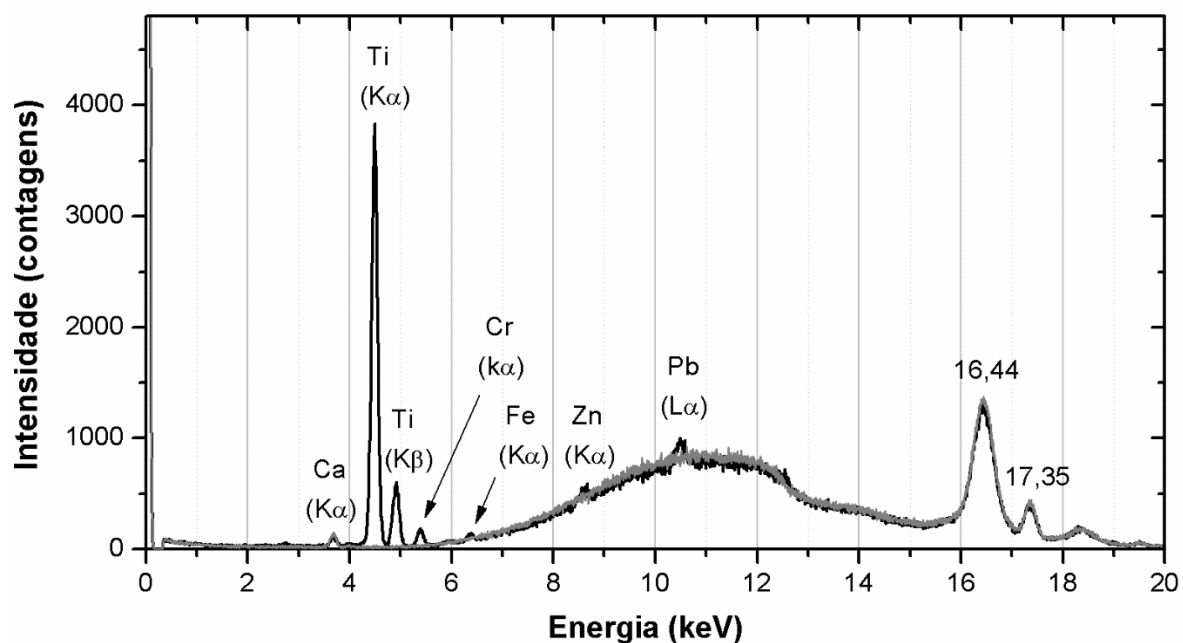


Figura XI.1. Espectro μ -EDXRF (preto) realizado ao corte estratigráfico da escultura AS/pe07. Foi adquirido o espectro da resina (cinza) onde o corte estratigráfico está montado, tendo-se identificado cálcio.

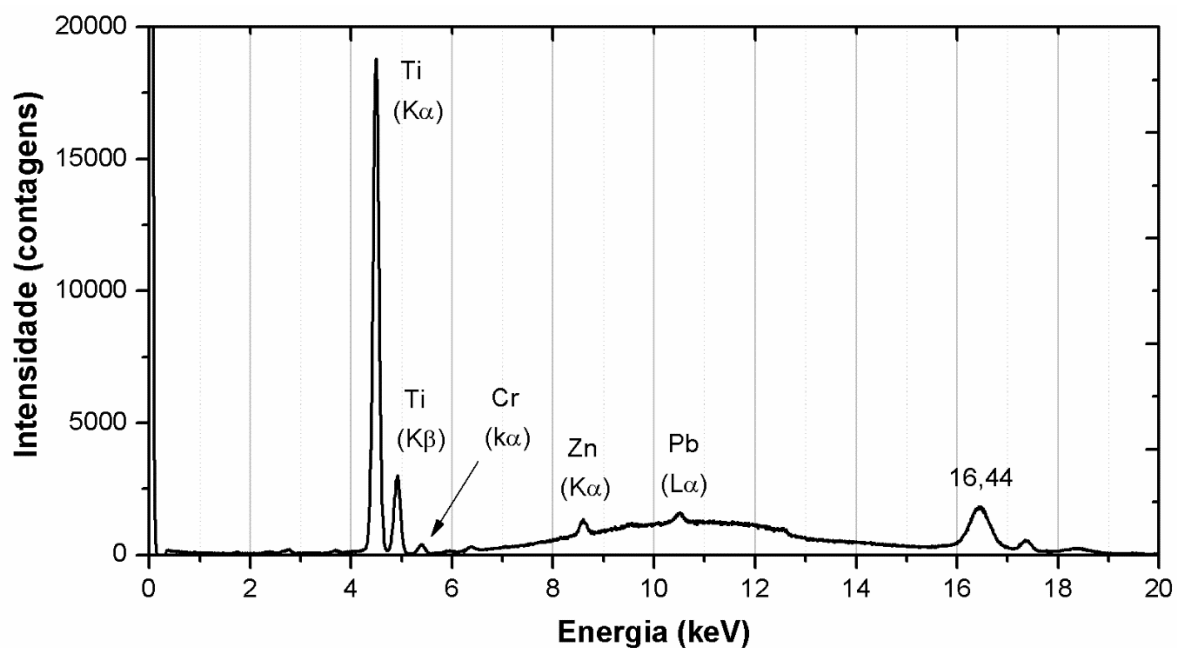
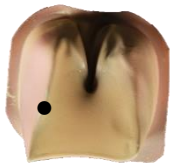


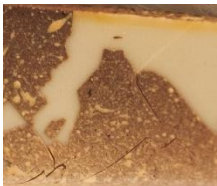


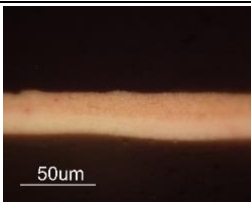
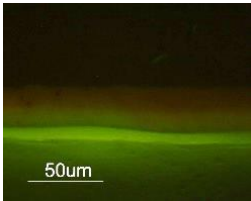


Figura XI.2. Espectro μ -EDXRF realizado ao corte estratigráfico da escultura AS/pe10

CORTES ESTRATIGRÁFICOS DE *PEQUENAS ESCULTURAS* (1975)

Tabela XI.1. Fotografias das esculturas AS/pe01, AS/pe07, AS/pe10 e locais de amostragem, estado de conservação e cortes estratigráficos da camada pictórica (ampliação original 400x, contraste diferencial e filtro UV (BP 450-490)).

Pequenas Esculturas			
	AS/pe01	AS/pe07	AS/pe10
Amostragem	 <p>● cross-section + μ-amostra</p>		
Estado de Conservação	 <p>Destacamento Ativo; Lacunas</p>	 <p>Lacuna de grandes dimensões; Fissuração</p>	 <p>Lacunas pontuais</p>
Cortes Estratigráficos	  <p>Filtro UV (BP 450-490)</p>	